

THÈSE

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Nicole DAUMAS

Licenciée ès-Sciences Physiques

Ingénieur E.N.S.I.C.

SUJET :

**Action de l'oxygène et de quelques oxydes volatils
sur les composés d'insertion graphite-potassium.**

Soutenue publiquement le Mai 1970, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

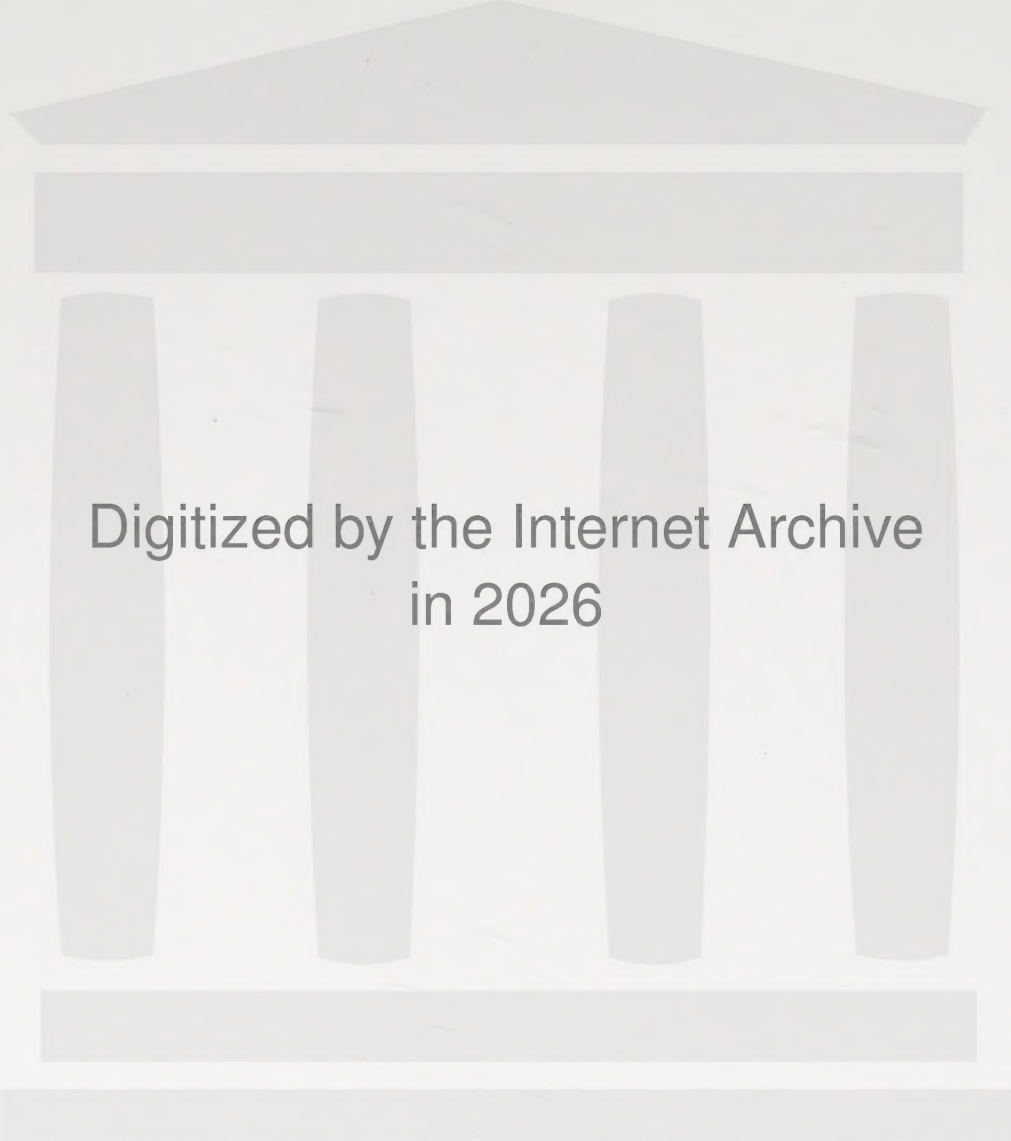
Président : M. J. AUBRY

Examineurs : MM. X. DUVAL
A. HEROLD

UDART & CLÉMENT

RELIEURS

11, Rue Sainte-Anne, 11
Tél. 52.80.09 - NANCY



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551908_0002

THÈSE

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Nicole DAUMAS

Licenciée ès-Sciences Physiques

Ingénieur E.N.S.I.C.

SUJET :

**Action de l'oxygène et de quelques oxydes volatils
sur les composés d'insertion graphite-potassium.**

Soutenue publiquement le Mai 1970, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

Président : M. J. AUBRY

Examineurs : MM. X. DUVAL
 A. HEROLD



ANNEE SCOLAIRE 1969/70

Doyen : M. AUBRY
Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. PAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE
EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE
LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT -
CHAPELLE - GUERIN - WAHL

Maître de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - Mle MATHIEU

Professeurs

MM. ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie Animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie Théorique	*BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	NEEL	Chimie Organique
BOLFA	Minéralogie		Industrielle
NICLAUSE	Chimie	BERNARD	Géologie Appliquée
FAIVRE	Physique Appliquée	*CHAMPIER	Physique
AUBRY	Chimie Minérale	*GAY	Chimie Biologique
COPPENS	Radiogéologie	STEPHAN	Zoologie
DUVAL	Chimie	*CONDE	Zoologie
FRUHLING	Physique	*WERNER	Botanique
HILLY	Géologie	EYMARD	Calcul Différentiel et Intégral
LE GOFF	Génie Chimique		
SUHNER	Physique Expérimentale	LEVISALLES	Chimie Organique
CHAPON	Chimie Biologique	FELDEN	Physique
HEROLD	Chimie Minérale	*GOSSE	Mécanique Physique
	Industrielle	*DAVOINE	Physique (ENSMIN)
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	HORN	Physique (1° cycle)
MALAPRADE	Chimie	*ROCCI	Géologie
*MANGENOT	Botanique	DELPUECH	Chimie Physique

N... Chimie Biologique
N... Mécanique Appliquée
N... Analyse Supérieure
N... Méthodes Mathématiques de la Physique
N... Mécanique Rationnelle

* Professeur titulaire à titre personnel

Professeurs sans chaire

Mme	BASTICK	Chimie PC Epinal	BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)
MM	GUDEFIN	Physique	JANOT	Physique PC Epinal
	VUILLAUME	Psychophysiologie	CACHAN	Entomologie Appliquée (ENSA)
	FRENTZ	Biologie Animale	JACQUIN	Pédologie et Chimie Agricultures
	MARI	Chimie (ISIN)	MAINARD	Physique M.P.
	AUROUZE	Géologie	MARTIN	Chimie P.C.
	DEVIOT	Physique du Solide	PAULMIER	Mécanique Expérimentale
	FLECHON	Physique P.C.	PROTAS	Minéralogie
Mlle	HUET	Mathématiques CBG		
	VIGNES	Métallurgie		
	JURAIN	Géologie CBG		
	BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)		

Maîtres de Conférences

MM	JOZEFOWICZ	Physico-Chimie	GERL	Physique (ENSEM)
	RIVAIL	Chimie Appliquée (CUCES)	ROQUES	Chimie Minérale
	VILLERMAUX	Génie Chimique	FERRIER	Mathématiques
	METCHE	Biochimie appliquée (brasserie)	GILORMINI	Mécanique (ISIN)
	PAIR	Mathématiques Appliquées	DEXHEIMER	Botanique
	BAUMANN	Physique 1er cycle	CASTRO	Chimie Organique
	DURAND	Physique		
	GRANGE	Physique (ISIN)		
	DEPAIX	Probabilités et statistiques		
	BAVEREZ	Chimie (ENSIC)		
	CHAMBON	Exploitation Minière (Mines)		
	HUSSON	Physique (ENSEM)		
	WEISSLINGER	Physique		

N... Mathématiques
N... Mathématiques P.C.
N... Mathématiques C.B.G.
N... Physiologie animale
N... Mathématiques M.P.
N... Chimie Organique
N... Chimie (ENSIC)
N... Mathématiques

Chargés d'enseignement

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - HILLY - MAUPIN -
NOVERRAZ - OVAERT - RUYER - WEBER

A mes parents

A mon Maître,
Monsieur le Professeur HEROLD

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur A. HEROLD, au laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de NANCY.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon Maître pour l'intérêt constant et la sollicitude avec lesquels il a suivi mes recherches et pour les conseils qu'il m'a toujours prodigués.

Que Monsieur le Professeur J. AUBRY, Doyen de la Faculté des Sciences, et Monsieur le Professeur X. DUVAL trouvent ici l'expression de toute ma gratitude pour l'honneur qu'ils m'ont fait en examinant ce travail.

Je voudrais remercier tous mes camarades du Laboratoire, en particulier Madame LELAURAIN et Monsieur GUEPARD qui m'ont beaucoup aidée par leur esprit d'entraide et leur collaboration amicale.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
A - RESULTATS EXPERIMENTAUX	
I. Action de l'oxygène	3
a) Catalyse éventuelle	5
b) Nature des produits oxydés	8
c) Oxydations partielles	11
d) Thermolyse des produits oxygénés	16
e) Action de la vapeur d'eau	19
f) Cas des composés graphite-césium	20
g) Conclusion	21
II. Action des oxydes d'azote	23
a) N_2O	24
b) NO	28
c) NO_2	32
III. Action du dioxyde de soufre	37
IV. Action du dioxyde de carbone	41
V. Action du monoxyde de carbone	45
B - ESSAIS D'INTERPRETATION	57
CONCLUSION	65

ANNEXE A - Rappels

1) Composés d'insertion	67
2) Produits d'inclusion	71
3) Composés résiduels	73

ANNEXE B

I. Préparation des composés d'insertion	74
II. Appareillage	75
a) Action de l'oxygène	
b) Action du dioxyde d'azote	
III. Préparation des oxydes	76
a) CO	
b) CO ₂	
c) N ₂ O	
d) NO	
e) NO ₂	
f) SO ₂	

BIBLIOGRAPHIE	80
---------------	----

I N T R O D U C T I O N

Jusqu'à présent, les propriétés chimiques des composés d'insertion du graphite avec les métaux alcalins ont été peu étudiées.

R. DIEBOLD (1) a montré que l'action des halogènes sur ces composés conduit à la limite à des produits d'inclusion, de formules $C_8(MX)$ et $C_{24}(MX)$.

D. SAEHR (2) puis M. COLIN (3) ont obtenu avec l'hydrogène et le deutérium des composés ternaires de formules KH_XC_8 et KH_YC_{24} .

Depuis FREDENHAGEN (4), en 1926, on sait que les composés d'insertion sont pyrophoriques, mais leur oxydation ménagée n'a pas fait l'objet d'études systématiques.

Le présent travail a pour but de préciser l'action de l'oxygène et de différents oxydes volatils sur les composés graphite - métal alcalin.

Les composés graphite-sodium et graphite-lithium, difficiles à isoler, ne se prêtent pas encore à de telles études.

Les composés graphite-métal alcalin lourd sont par contre bien connus et ont des comportements voisins.

Aussi dans la pratique, avons-nous presque uniquement considéré le cas des composés graphite-potassium des premier et second stade, KC_8 et KC_{24} , qui possèdent un large domaine de stabilité et une structure connue (5).

Quelques essais ont été réalisés avec les oxydes d'azote, N_2O , NO et NO_2 , le dioxyde de soufre et le dioxyde de carbone.

Seuls ont été approfondis les cas de l'oxygène et du monoxyde de carbone, qui conduisent à une nouvelle interprétation de la notion de stade.

Tous les essais sont effectués à partir de graphite naturel de Ceylan, purifié par traitement au chlore à 3000°C. Les échantillons, en paillettes ou en poudre de $\phi < 40 \mu$, sont pesés exactement ; les prises d'essais sont de l'ordre de 0,2 à 1 gramme.

Les expériences sont réalisées dans des appareils en verre, munis de manomètres à mercure. Les quantités de gaz fixées sont déterminées par des mesures de volumes, et la nature des produits formés par analyse radio-cristallographique.

Des diagrammes de poudre sont réalisés selon la méthode de DEBYE et SCHERRER, à partir de la radiation $K\alpha$ du cobalt, qui, mieux que le cuivre, permet l'obtention sur les clichés de raies correspondant à une grande distance interréticulaire d .

Dans la première partie de ce mémoire sont présentés les résultats expérimentaux, c'est-à-dire :

- les observations sur le comportement des composés d'insertion mis en contact avec l'oxygène ou l'oxyde ;
- les résultats des analyses volumétrique et radiocristallographique ;
- un bref parallèle entre le comportement du métal inséré et celui du métal à l'état libre.

Dans la seconde partie est exposé un essai d'interprétation de ces résultats.

Il nous a semblé utile de rassembler quelques définitions et propriétés relatives aux composés d'insertion et aux produits d'inclusion, dont il sera fait mention au cours de ce travail. C'est à ces rappels qu'est consacré le chapitre "Annexe A".

Enfin, la description des techniques expérimentales (appareillage, préparation des composés d'insertion et des différents oxydes) fait l'objet du chapitre "Annexe B".

A. R E S U L T A T S E X P E R I M E N T A U X

I - ACTION de l'OXYGENE

Le gaz utilisé au laboratoire est de l'oxygène très pur, fourni en bouteilles par l'Air Liquide (Oxygène N 45 soit à 99,995 % de pureté).

Chaque expérience est effectuée sur un nouvel échantillon de KC_8 ou KC_{24} , conservé en ampoule cassable scellée, et introduit sous vide dans le réacteur (Annexe B.1 - Fig. 2).

Un vide de l'ordre de 10^{-4} torrs est réalisé dans l'ensemble de l'appareil (Annexe B.2 - Fig. 3) au moyen d'une pompe à diffusion de mercure suivie d'un piège à air liquide. En outre, une ampoule d'anhydride phosphorique est intercalée entre le "réservoir" et le "tube-réacteur".

L'oxydation des composés graphite-potassium doit être menée très progressivement si l'on veut éviter la combustion brutale et l'expulsion du potassium inséré.

Instantanée pour des produits encore peu oxydés, elle devient de plus en plus lente au fur et à mesure de la fixation de l'oxygène et elle ne peut être achevée sous une pression de 200 à 300 torrs que par un chauffage à plus de $100^{\circ}C$.

Au début, l'oxygène doit être introduit par l'intermédiaire d'un sas, sous une pression inférieure au torr et les introductions espacées dans le temps.

L'oxygène est absorbé comme un liquide au fur et à mesure de son arrivée à la surface de KC_8 . Seule la partie supérieure de l'échantillon change de couleur. Elle vire au rouge foncé puis au bleu et au noir, tandis que les couches inférieures conservent leur couleur jaune initiale.

Cette réaction "par paliers", obtenue en général, semble simplement due au fait qu'une pression uniforme n'a pas la possibilité de s'établir dans tout le réacteur.

En effet, il ne se forme pas de couche protectrice autour des grains : les grains déjà touchés de la partie supérieure de l'échantillon continuent à fixer les molécules d'oxygène qui arrivent et, si la pression est trop forte, c'est aussi cette partie déjà oxydée qui brûle avec expulsion de potassium. Par contre si, par agitation, on amène en surface les grains intacts, ce sont eux qui absorbent l'oxygène nouvellement introduit.

a) Catalyse éventuelle de la réaction

Malgré les précautions prises pour réaliser un vide suffisant et pour sécher l'appareil, du simple fait de la longueur des canalisations en verre, il est impossible d'affirmer que l'oxygène est parfaitement sec lors de son arrivée sur le produit.

Dans les essais habituels où l'oxygène est amené par une fuite, mais de façon continue, on ne peut pas savoir si la réaction est catalysée ou non par la vapeur d'eau.

Il faudrait pour cela introduire une certaine quantité de gaz de façon qu'une pression notable s'établisse uniformément dans tout l'appareil :

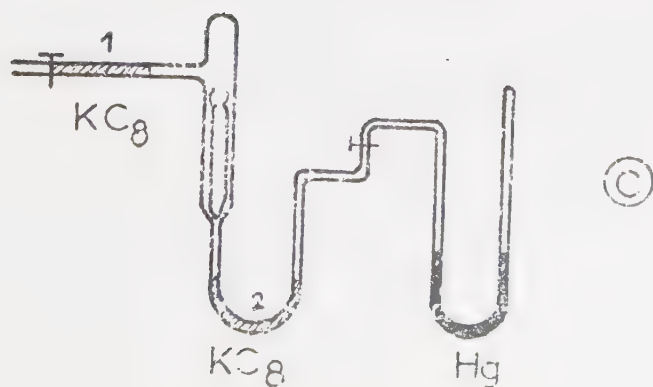
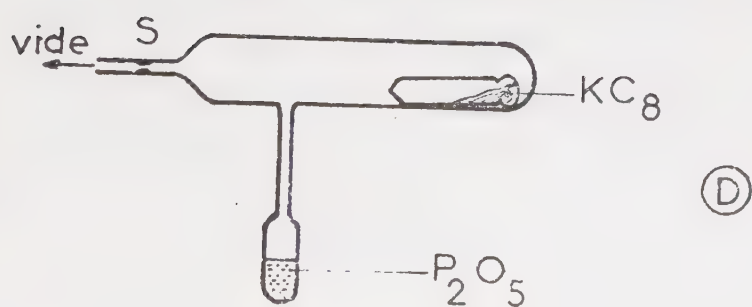
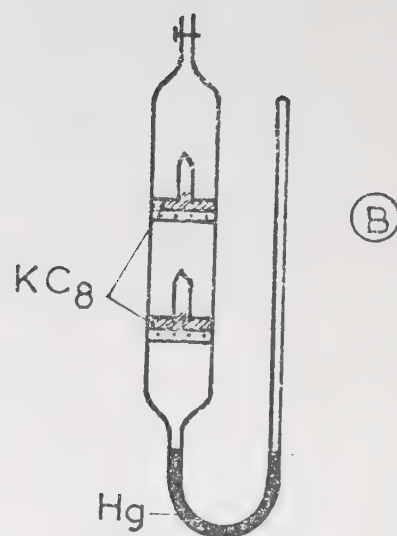
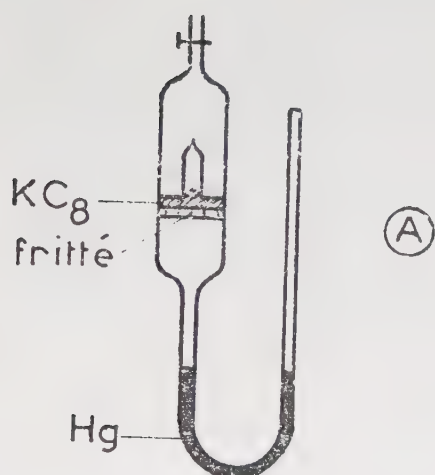
- s'il y avait catalyse par la vapeur d'eau, une fois l'oxygène complètement desséché par la surface de l'échantillon, la réaction devrait être stoppée ,
- s'il n'y a pas catalyse, l'oxygène doit être totalement absorbé.

Pour cela, nous avons réalisé trois appareils auxiliaires dans lesquels un manomètre différentiel est adjoint au réacteur lui-même (Figure page suivante).

Dans le cas de l'appareil "A" :

- tant que l'oxygène est amené lentement, seule la surface noircit et le manomètre ne dévie pas ;
- si la pression est de l'ordre de 20 à 30 torrs, une partie de l'échantillon réagit violemment avec incandescence, le manomètre dévie mais revient très rapidement à son niveau initial : le gaz, bien desséché après avoir traversé la poudre, est presque instantanément absorbé.

Dans le cas de l'appareil "B", si l'oxygène sec était sans action aucune, l'échantillon de l'étage inférieur devrait rester intact, même sous pression notable d'oxygène.



Etude de l'influence
de l'humidité

Or la surface de ce produit est attaquée sans que le mercure dévie dans le manomètre.

Ces expériences ont été reprises dans l'appareil "C", plus simple et plus facile à dégazer, vue l'absence de pièces en verre fritté : l'oxygène doit traverser la partie 1 de l'échantillon avant d'atteindre la partie 2.

Avec ce système, on "voit" vraiment l'avancement de la réaction. Le composé devient plus foncé (ou brûle suivant la pression) de proche en proche : le manomètre ne dévie pas avant que la poudre ne soit totalement noire.

Lorsque la pression est forte (plusieurs centimètres de mercure), il y a combustion de la partie la plus exposée. Le gaz traverse trop rapidement l'appareil pour être fixé instantanément, et le manomètre dévie légèrement, mais il revient au zéro en l'espace d'une ou deux minutes.

Enfin, l'appareil "D" permet de piéger toute l'humidité de l'enceinte avant la mise en contact de l'échantillon et de l'oxygène.

Trois expériences ont été réalisées dans ces conditions, sous des pressions d'oxygène de 2, 5 et 30 torrs, ce qui représentait environ 0,2, 1 et 4 % du volume nécessaire à une réaction complète.

L'appareil, contenant l'oxygène et l'ampoule fermée de KC_8 , est isolé après scellement en S, et agité de manière à ce que l'anhydride phosphorique dessèche l'ensemble de l'enceinte. L'ampoule de KC_8 est cassée au bout de deux à trois jours de contact.

Dans ces conditions, on peut considérer qu'il n'y a plus de traces d'humidité.

- Dans le premier cas (2 torrs), la réaction n'a pas été visible, mais la décharge électrique ne passe plus.

- Dans les deux autres cas, dès l'ouverture de l'ampoule, l'échantillon a brûlé avec incandescence et a absorbé la totalité de l'oxygène présent.

En conclusion, l'oxygène, même bien sec, oxyde instantanément le potassium inséré dans le graphite.

Ce fait provient sans doute de l'état dispersé dans lequel se trouve le potassium inséré : en effet, le métal à l'état libre ne peut être oxydé par l'oxygène sec. LONGTON (6), en particulier, ne peut constater d'oxydation du potassium libre lorsque la teneur en eau de l'oxygène est inférieure à 20 vpm.

La cinétique de l'oxydation du potassium à l'état libre a fait l'objet d'études précises, en particulier par THEVENIN (7). Il en ressort surtout que les facteurs influants sont très nombreux : ils dépendent aussi bien des produits utilisés que de l'appareillage lui-même.

Dans le cas des composés d'insertion, il est probable que l'humidité joue un rôle sur la cinétique de la réaction. Mais vue la grande réactivité de l'oxygène, sec ou non, vis-à-vis de ces composés, seule serait possible une étude avec un gaz très dilué.

Des réactions très partielles (de l'ordre de 10 %) mais homogènes entre KC_8 et O_2 n'ont pu être réalisées qu'en opérant sur de petites quantités de poudre et un volume mesuré de gaz sous très faible pression. Pour cela, on introduit de l'oxygène sous pression très réduite dans des ampoules cassables de volume connu, et on opère dans un appareil indépendant que l'on peut agiter énergiquement.

En ce qui concerne nos mesures (quantités fixées, nature des produits formés), la qualité de l'oxygène n'intervient pratiquement pas. Les expériences effectuées avec plus ou moins de précautions ont conduit aux mêmes résultats.

b) Nature des produits oxydés

L'oxydation ménagée des composés d'insertion conduit à la limite à des produits d'un noir plus intense et plus mat que le graphite initial qui, par comparaison, semble gris et brillant.

Ces produits noirs comportent environ une molécule d'oxygène pour un atome de potassium.

Sur leurs clichés Debye-Scherrer, on observe deux séries de raies nettes et fines :

- celles du superoxyde de potassium $\alpha\text{-KO}_2$
- celles du graphite

qui coïncident avec les raies de clichés de superoxyde et de graphite purs.

Par analogie avec les expériences de Diebold (1), on peut représenter la composition de ces produits par les formules $\text{C}_8 (\text{KO}_2)$ et $\text{C}_{24} (\text{KO}_2)$.

Par contre, une oxydation non ménagée des composés provoque une combustion partielle avec incandescence, et les clichés présentent les raies du graphite et celles du carbonate de potassium. Et dans ce cas, le composé absorbe moins d'une molécule d'oxygène par atome de potassium, puisqu'une combustion complète correspond à l'absorption de $3/4$ de molécule d'oxygène pour un atome de potassium :



Cette combustion s'accompagne d'une attaque du réseau carboné.

La réaction d'oxydation lente n'est pas toujours quantitative. Une partie du potassium, de l'ordre de quelques centièmes, variable d'un échantillon à l'autre, semble échapper à l'action de l'oxygène. Et ceci pour des composés préparés aussi bien à partir de graphite naturel, en paillettes ou en poudre, que de graphite artificiel.

R. DIEBOLD avait observé une attaque incomplète du potassium inséré par l'iode uniquement dans le cas du graphite naturel (Ceylan brillant et Madagascar) et avait attribué ce fait aux grandes dimensions des feuillets graphitiques.

Il se peut que dans certains cas il se produise des combustions locales, invisibles à l'oeil, mais qui, conduisant à de faibles quantités de carbonate, seraient la cause de ce défaut d'oxydation.

Il est possible aussi qu'une petite quantité de potassium reste entre les feuillets : en effet, sur presque tous les clichés de produits oxydés totalement, on observe, de part et d'autre de la raie (002) du graphite, deux raies de faible intensité qui, nous le verrons dans le chapitre "monoxyde de carbone", correspondent à des composés lamellaires très pauvres (cf. Annexe A.1).

DIEBOLD avait déduit de ses observations (aspect des produits, intensités des raies, action de l'eau) que les produits noirs obtenus étaient des "produits d'inclusion" d'halogénure dispersé à l'intérieur du réseau graphite (cf. Annexe A.2).

L'aspect de nos produits est semblable mais les raies du graphite observées sur les clichés des produits finaux sont fines et nettes.

Il faut admettre :

a) soit qu'on a affaire également à des produits d'inclusion, mais alors les amas cristallins de KO_2 seraient suffisamment petits pour ne pas déformer le réseau graphitique, ce qui est peu vraisemblable, compte tenu des volumes relatifs de graphite et de superoxyde.

b) soit qu'au contraire les cristaux de KO_2 se trouvent à l'extérieur du réseau (qu'il y ait expulsion du superoxyde formé, ou que la réaction ait lieu à l'extérieur des feuillets). On aurait alors un mélange de deux phases, graphite et superoxyde de potassium, dont la couleur serait identique à celle des produits d'inclusion de DIEBOLD.

Oxydation du potassium à l'état libre

D'après RENGADE (8), l'action de l'oxygène sur les métaux alcalins lourds est d'autant plus facile que l'oxygène est plus humide et la surface du métal plus propre. Rb et Cs sont attaqués dès la température ambiante. Pour le potassium, il faut chauffer jusqu'à sa température de fusion et briser le voile d'oxygène protecteur.

Une oxydation incomplète par de l'oxygène dilué ou sous faible pression ($p < 4$ torrs), suivie d'une distillation à 300°C de l'excès de métal, conduit à l'oxyde K_2O .

Si l'oxydation est complète, le produit jaune obtenu titre jusqu'à 80 % de superoxyde KO_2 .

D'après KOHLMULLER (9), l'oxydation de K_2O en KO_2 démarre à 200° et n'est terminée qu'à 350° .

Le peroxyde K_2O_2 apparaît soit par thermolyse à 230° du superoxyde, sous vide ou sous pression d'oxygène, soit par chauffage de l'oxyde à 450° sous vide.

Le superoxyde KO_2 existe sous deux formes :

- la phase α , de structure quadratique, avec une maille du type CaC_2 ($a = 4,034$; $c = 6,699$).
- la phase β , de structure cubique, avec une maille du type NaCl ($a = 6,09$).

Les derniers travaux, en particulier ceux de SAUKA et BRUNER (10), indiquent que le passage de la structure quadratique à la cubique se produit réversiblement à la température de $146 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Que le potassium soit inséré dans le graphite ou à l'état libre, l'oxydation complète conduit à la phase $\alpha\text{-KO}_2$.

Mais probablement parce que le métal est à l'état très dispersé dans le réseau du graphite, il réagit plus facilement et le superoxyde se forme dès la température ambiante.

c) Oxydations partielles

Nous avons essayé de suivre l'évolution de l'oxydation ménagée des composés graphite-potassium : on opère de façon discontinue en prélevant, à différents stades de la réaction, des échantillons destinés à l'analyse radiocristallographique.

La longueur des tubes en verre de Lindemann permet de faire trois, au maximum quatre, observations sur un même composé de départ. Les quantités prélevées dans ces tubes étant petites devant la masse totale de l'échantillon, on peut considérer que la quantité d'oxygène fixée par les composés est mesurée avec une erreur négligeable.

Nous avons dû faire de très nombreux essais pour obtenir une gamme à peu près complète d'échantillons car il est difficile d'arrêter la réaction au pourcentage voulu et, d'autre part, les accidents survenant en cours d'opérations (combustion du composé, rupture du tube de Lindemann, erreurs de mesure des volumes...) sont nombreux.

Pour simplifier, nous dirons d'une réaction qu'elle est à 100 % lorsque le composé graphite-potassium a fixé une molécule d'oxygène pour un atome de potassium, suivant la réaction :



De l'ensemble des clichés Debye-Scherrer, il ressort que (tableau I), à partir d'un composé KC_8 :

1°) une oxydation partielle faible (inférieure à 30 %, arrêtée dès que le produit est uniformément bleu), fait apparaître sur les clichés uniquement les raies de KC_8 et de KC_{24} . Sur certains diagrammes, apparaissent en outre des raies plus ou moins nettes, qui peuvent être attribuées aux sous-oxydes K_2O et K_2O_2 .

2°) une oxydation plus poussée (50 à 65 %) donne un produit bleu-noir. Les raies de KC_8 sont faibles, celles de KC_{24} dominent. On observe aussi les raies faibles du graphite, du superoxyde KO_2 et des sous-oxydes.

TABLEAU I

Expériences KC_8 et $KC_{24} + O_2$

Réaction	Expériences		Observations sur les clichés
avec combustion visible		43 % 58 % 61 % à partir 100 % de KC_{24} 52 %	$KC_8 + KC_{24} + G + K_2CO_3 +$ sous- oxydes $G + K_2CO_3$
30 % à froid		30 % 25 % 12 % 30 % 40 % à partir 20 % de KC_{24} 29 %	$KC_8 + KC_{24} + G +$ sous-oxydes $KC_8 + KC_{24} + ss-ox + KO_2$ faible $KC_8 + KC_{24}$ $KC_{24} + KC_{36} + G + ss-ox + KO_2$ f $KC_{24} + KC_{36} + G$
50-65 % à froid		33 % 45 % 49 % 63 % 65 % 65 % à partir 48 % de KC_{24} 63 %	$KC_8 + KC_{24} + G + KO_2 + ss-ox$ $G + KO_2 + ss-ox$ $KC_{24}^f + G + KO_2 + ss-ox$
80-90 % à froid (ou 80°)		à partir 90 % de KC_{24} 83 % 70 % à partir 72 % de KC_{24} 80 % 82 % 94 %	$G + KO_2 + ss-ox$ f $G + KO_2 + ss-ox$
~100 % 120°			$G + KO_2$

3°) une oxydation de l'ordre de 80 % (c'est-à-dire l'oxydation maximale possible à température ambiante) conduit à un produit noir dont le cliché comporte essentiellement les raies du graphite et celles du superoxyde.

4°) l'oxydation totale (100 %) réalisée à 120°C, donne un produit noir dont le cliché montre la présence exclusive de graphite et de KO_2 .

Il faut noter que, dans certains cas, on observe encore les raies de KC_8 ou de KC_{24} à des stades de l'oxydation où ils auraient dû complètement disparaître : mais l'homogénéisation du produit n'est pas toujours parfaite ; il reste quelquefois, collée sur la partie supérieure du tube, de la poudre qui n'a pas été chauffée et on a, en fait, un mélange de produit oxydé et de produit initial.

Les expériences réalisées à partir du composé du second stade, KC_{24} , conduisent aux mêmes observations :

- le composé fixe à la limite une molécule d'oxygène par atome de potassium, en donnant un produit noir dont le cliché présente les raies du graphite et du superoxyde.

- les clichés de certains produits intermédiaires montrent le passage par le composé du troisième stade KC_{36} , mais de façon beaucoup moins nette que le passage par KC_{24} lorsqu'on oxyde KC_8 .

La pression et la température n'interviennent pas dans la mesure où l'on obtient les mêmes produits pour des pressions et des températures très variables (toujours maintenues cependant pour P entre 50 et 300 torrs, pour t entre 100 et 120°C). En effet, si on chauffe à température plus élevée sous une pression plus grande, l'oxydation atteindra plus rapidement 100 % mais le produit final sera le même : $G + KO_2$.

On observe des différences pour les réactions incomplètes : si l'on n'a pas pu éviter une combustion partielle, les clichés comportent surtout les raies du graphite et du carbonate, si la réaction est rapide, même sans

combustion visible, les raies du graphite apparaissent en même temps que celles de KC_{24} , pour des réactions encore très partielles. Mais dans ce dernier cas, les clichés sont flous : le réarrangement du produit n'a pas pu se faire, on observe un fond continu important, des raies floues, et seules se distinguent vraiment les raies du graphite.

Par contre, si la réaction est menée très lentement, il apparaît sur les clichés, en même temps que les raies du graphite et celles du superoxyde, les raies des oxydes inférieurs du potassium K_2O et K_2O_2 .

La réaction $KC_8 - O_2$ ne se faisant pas de façon homogène, on peut penser que les produits formés intermédiairement ne sont pas ordonnés. Aussi a-t-on recuit certains échantillons par chauffage de la poudre sous vide à $100-120^\circ$.

Ce recuit n'apporte pas de modification de composition : le manomètre de l'appareil montre qu'il n'y a ni sorption ni désorption de gaz à cette température.

S'il y a modification du produit, elle ne peut être qu'une homogénéisation ou une réorganisation internes.

Les clichés des produits recuits sont en général plus nets que les clichés précédemment obtenus, mais les produits observés sont les mêmes.

Le cliché Debye-Scherrer d'un produit à 60 %, préparé à froid puis recuit, présente les raies du graphite et celles très nettes de KO_2 et des sous-oxydes. Celui d'un produit à 25 % recuit ne comporte toujours que les raies de KC_8 et de KC_{24} .

Sur le tableau II, figurent les raies principales des composés observés ; ce sont elles qui nous servent de référence pour caractériser la présence de ces composés dans nos produits.

La présence de KC_8 , KC_{24} , KC_{36} , G, KO_2 et K_2CO_3 peut être déterminée sans aucune ambiguïté. Par contre, on ne peut rien affirmer en ce qui concerne K_2O et K_2O_2 . En effet, d'une part les clichés de ces composés purs ne sont pas connus exactement et d'autre part, ils sont en petites quantités et à l'état très dispersé dans le graphite. Aussi est-il difficile de préciser dans quels cas on obtient K_2O , K_2O_2 ou les deux simultanément.

TABLEAU II

Clichés de Debye-Scherrer

Raies caractéristiques de quelques composés

Composé	Intensité	d	Composé	Intensité	d
Graphite	TF	3,35	KO ₂	TF	3,35
	m	2,12		TF	2,86
	TF	2,02		F	2,17
	F	1,67		m	2,02
	mF	1,23		mF	1,95
				m	1,72
KC ₈	TF	5,35	K ₂ O	m	3,20
	m	4,21		F	2,28
	mf	3,70	K ₂ O ₂	F	3,24
	m	2,96		F	3,08
	TF	2,67		F	2,38
	m	2,45		F	1,84
	f	2,34	K ₂ CO ₃	m	2,97
	f	2,21		TF	2,33
	TF	1,98		TF	2,79
	mF	1,23		f	2,63
KC ₂₄	F	8,75		m	2,39
	TF	4,30		mf	2,31
	TF	2,92		f	2,11
	m	2,12			
	m	1,23			
KC ₃₆	mF	12,0			
	f	6,05			
	F	4,04			
	F	3,00			
	f	2,12			
	f	1,23			

d) Thermolyse des produits oxygénés

La thermolyse des produits oxygénés peut être réalisée sous vide ou sous atmosphère d'oxygène

- soit de façon modérée par chauffage à 200-250°
- soit de façon brutale à 300-400°.

Dans le premier cas, la réaction est lente ; dans le second, elle est explosive : de la poudre est projetée dans tout l'appareil et l'expulsion de gaz se fait d'un seul coup.

La thermolyse est une réaction non reproductible : les résultats sont différents à chaque expérience.

D'une part, la réaction explosive peut avoir lieu entre 250 et 400°. D'autre part, les proportions des différents composants du mélange gazeux varient dans chaque cas.

Les expériences quantitatives sont réalisées sous vide.

Le volume gazeux global est donné par lecture du manomètre différentiel de l'appareil.

Dans quelques cas, les gaz, récupérés au moyen de la trompe à chute de mercure, ont été analysés par chromatographie gazeuse (*).

On recueille le gaz au-dessus de la cuve à mercure, dans de petites éprouvettes terminées en leur partie supérieure par un rodage plat, sur lequel est collée à la picéïne une membrane en caoutchouc étanche.

Des volumes de gaz de l'ordre de 1 ou 2 cm³ sont prélevés à l'aide d'une seringue et introduits dans le chromatographe.

Les valeurs trouvées sont très approchées à la fois parce que le volume prélevé ne peut pas être mesuré avec précision, et qu'il reste toujours un peu d'air dans l'aiguille de la seringue.

Le tableau III donne le résultat de quelques analyses.

(*) ces analyses ont été effectuées avec l'aide de M. SUTRE, au Laboratoire de Génie Chimique

TABLEAU III

Thermolyse des produits oxygénés $C_8(KO_2)$

Expérience	Temp.	Décomp.	% de gaz expulsé	% des composants
A	200°	lente	10 %	traces H_2 100 % O_2
B	230°	lente	22 %	traces H_2 100 % O_2
C	200°	lente	5 %	traces H_2 100 % O_2
C'même que C	230°	lente	17 % en plus des 5 % précédents	1,5 % H_2 ; 94 % O_2 5 % CO_2
D	250°	explosive	23 %	0,5 % H_2 ; 26,5 % O_2 33 % CO_2 ; 40 % CO
E	280°	explosive	13 %	0,9 % H_2 ; 20 % O_2 60 % CO_2 ; 19 % CO
F	300°	explosive	19 %	0,3 % H_2 ; 5,8 % O_2 49,5 % CO_2 ; 44,5% CO
G	450°	explosive	23 %	qualitativement par analyse chimique : O_2 , CO, majorité de CO_2

Le volume gazeux expulsé est rapporté au volume total d'oxygène fixé par l'échantillon de KC_8 lors de son oxydation.

Les volumes des composants de ce gaz sont ramenés à 100 %.

Bien que les analyses soient peu précises et leurs résultats très dispersés, on peut néanmoins tirer quelques conclusions générales de ces expériences :

- 1) Le volume gazeux libéré lors de la thermolyse des produits $C_8 (KO_2)$ et $C_{24} (KO_2)$ est égal à 20 % environ du volume d'oxygène fixé par le composé initial KC_8 (ou KC_{24}) : il varie entre 17 et 23 %.
- 2) Une thermolyse modérée est incomplète et provoque un dégagement d'oxygène pratiquement pur.
- 3) Une thermolyse brutale provoque la destruction du produit et la formation de CO et CO_2 , correspondant à l'attaque du réseau carboné.
Une élévation de la température de décomposition entraîne une diminution du pourcentage d'oxygène et une augmentation de celui de CO et de CO_2 , ce dernier étant généralement le plus grand.
- 4) On observe toujours un dégagement de traces d'hydrogène (jusqu'à 1 %). Cet hydrogène provient sans doute du potassium utilisé lors de la préparation des composés d'insertion.

Dans tous les cas, les clichés Debye-Scherrer des produits de la thermolyse présentent uniquement les raies nettes du carbonate de potassium et du graphite.

En conclusion, lors de la thermolyse des produits oxygénés, il se produit une réaction entre le superoxyde et le réseau carboné, avec :

- formation de carbonate de potassium
- libération à basse température d'oxygène uniquement, et, à 300°. principalement de mono- et de dioxyde de carbone.

Lorsque les réactions sont très violentes, le tube-laboratoire se recouvre instantanément d'une pellicule blanchâtre : une partie du carbonate de potassium est expulsée en même temps que le gaz.

e) Action de la vapeur d'eau

Par chauffage sous vide d'une ampoule d'eau distillée puis dégazée, on crée une pression de vapeur d'eau de 20 à 30 torrs dans l'appareil : l'échantillon de KC_8 est attaqué par paliers.

Mais ici, ce processus s'explique : la fixation d'eau par le potassium libère de l'hydrogène qui fait écran entre le réactif et l'échantillon :



Pour que la réaction se poursuive, il faut éliminer par pompage l'hydrogène formé et, comme pour l'oxygène, il faut procéder à une agitation si l'on veut obtenir un produit homogène.

Pour réaliser une réaction complète de la vapeur d'eau sur KC_8 il faut alternativement introduire la vapeur et faire le vide pour éliminer l'hydrogène, tout en chauffant légèrement.

Le produit final est noir, et son cliché Debye-Scherrer présente les raies du graphite et de la potasse.

Lorsque la poudre de KC_8 a uniformément rougi sous l'action de vapeur d'eau, si on introduit de l'oxygène :

- sous pression de 10 ou 20 torrs, on a encore combustion locale
- sous pression très faible, on assiste encore à un processus par paliers.

Donc les composés d'insertion, humides ou non, ne peuvent être oxydés de façon homogène par l'oxygène.

f) Cas des composés graphite-césium

Pour être complète, l'étude de l'action de l'oxygène aurait dû comporter des essais sur les composés graphite-rubidium et graphite-césium.

Mais ces produits sont plus difficiles à préparer et les clichés Debye-Scherrer de CsC_8 et CsC_{24} en particulier sont moins nets que ceux de KC_8 et KC_{24} , en raison surtout d'un fond continu important.

Les essais préliminaires sur l'oxydation de CsC_8 et CsC_{24} ont conduit à des clichés difficiles à interpréter :

- un cliché de CsC_{24} oxydé partiellement à froid (réaction à 15 % environ), montre la présence exclusive de graphite et d'oxyde de césium CsO_2 ;
- le cliché de ce produit oxydé à 80 % semble comporter les mêmes raies, mais il n'est pas net ;
- la réaction maximale obtenue sous une pression d'oxygène de 100 torrs et à 150°C est de 97 %.

L'oxydation des composés graphite-césium conduirait donc directement à des mélanges de graphite et d'oxyde de césium CsO_2 , ne mettant pas en évidence de produits intermédiaires, ni en ce qui concerne l'oxyde ni en ce qui concerne le composé graphite-métal.

Nous avons donc renoncé à cette étude, dont les difficultés semblent sans rapport avec les résultats que l'on peut en attendre.

g) Conclusion

De tout ce qui précède, on peut retenir sur l'oxydation des composés graphite-potassium par l'oxygène que :

- 1) L'oxydation brutale ou l'oxydation ménagée suivie d'une thermolyse à 300° conduisent à des mélanges de graphite et de carbonate de potassium.
 - 2) L'oxydation ménagée conduit à la limite, après chauffage à 120° , à un mélange de graphite et de superoxyde de potassium $\alpha\text{-KO}_2$.
 - 3) Les sous-oxydes K_2O et K_2O_2 se forment en faible proportion avec KO_2 au cours de la réaction, mais disparaissent dans les produits finaux.
 - 4) La dégradation de KC_8 se fait de façon discontinue par l'intermédiaire de composés d'insertion plus pauvres : on observe toujours en effet la formation de KC_{24} quand on oxyde KC_8 et, de même, celle de KC_{36} quand on oxyde KC_{24} . Le passage de KC_8 au graphite est cependant rapide car seul KC_{24} est mis en évidence intermédiairement et, sur de nombreux clichés, on note la présence simultanée de KC_8 , de KC_{24} et du graphite.
 - 5) Dans le cas de l'oxygène comme dans celui de la vapeur d'eau ou d'un mélange oxygène-azote, on assiste à une réaction "par paliers". Ce processus s'explique dans le cas de l'eau par le dégagement d'hydrogène, dans celui d'un mélange $\text{O}_2\text{-N}_2$ par l'accumulation de gaz inerte, qui font écran entre le gaz réactif et l'échantillon.
- C'est ce qui nous avait fait penser à un processus analogue dans le cas de l'oxygène : il pourrait s'agir soit d'un écran par un gaz étranger gênant l'arrivée de l'oxygène sur le produit, soit au contraire d'une catalyse par la vapeur d'eau, la réaction s'arrêtant lorsque toute l'humidité a été absorbée.

Or l'oxygène est très pur et nous avons vérifié que, jusqu'à la saturation, le composé d'insertion absorbe tout le gaz qui lui est offert : le manomètre revient au zéro après chaque introduction d'oxygène.

D'autre part, nous avons vu que KC_8 est oxydé par l'oxygène parfaitement desséché (paragraphe I, a).

Il semble donc impossible dans la pratique de réaliser une oxydation partielle homogène.

Nous verrons d'ailleurs lors de l'étude d'autres gaz, qui peuvent être introduits sous pression notable, que les réactions sont rarement homogènes. Souvent, après une réaction à plus de 50 %, on constate la présence simultanée de paillettes jaunes, bleues, noires et même de couleurs intermédiaires (cf. Action du monoxyde de carbone, chapitre V).

II - ACTION DES OXYDES D'AZOTE

Les oxydes N_2O , NO et NO_2 ont été préparés au laboratoire par des méthodes classiques (Annexe B.3 Fig. 5 et 6).

Ils contiennent probablement de la vapeur d'eau mais celle-ci, si elle intervient dans nos réactions, n'agit que sur leur cinétique.

Il se peut aussi que l'on ait un mélange des trois oxydes, mais ceux qui sont à l'état d'impuretés ne semblent pas interférer sur la réaction principale.

L'étude de l'action de N_2O et NO se fait dans le même appareil que celle de l'oxygène (Fig. 3). Celle de NO_2 nécessite un appareil indépendant (Annexe B.2 Fig. 4).

a) Action de N_2O

L'oxyde d'azote I (ou hémioxyde, ou protoxyde d'azote, ou oxyde azoteux) est un gaz incolore, facilement liquéfiable.

$$T_{\text{Eb}} = -89^{\circ} \quad T_{\text{F}} = -91^{\circ}$$

Son caractère oxydant ne se manifeste pas à basse température mais une élévation suffisante de la température provoque l'oxydation d'un grand nombre d'éléments ou de composés.

La destruction de N_2O a pour conséquence une activité comparable à celle de l'oxygène pur, l'azote se retrouvant dans les produits de combustion.

L'oxyde d'azote I ne réagit pas à froid sur les composés graphite-potassium.

Mis en contact avec N_2O sous une pression notable (200 à 400 torrs), les composés KC_8 conservent leur couleur jaune, ce qui montre que le gaz utilisé contient très peu de vapeur d'eau (en effet en présence d'humidité, la surface de KC_8 vire rapidement au rouge puis au noir).

Des résultats regroupés dans le Tableau IV, on peut déduire que :

- 1) à froid, il n'y a pas de réaction
- 2) un chauffage à 400° provoque l'attaque d'une partie du réseau graphitique ; sur les clichés Debye-Scherrer, on observe uniquement les raies du graphite et du carbonate de potassium.
- 3) un chauffage à 30° suffit à démarrer la réaction. Les clichés correspondants sont flous et présentent un fond continu important. On ne distingue nettement que les raies du graphite. Dans quelques cas, on observe en outre les raies de KC_{24} , mais le passage par ce composé n'est pas, et de loin, aussi évident que dans le cas de l'oxygène.

TABLEAU IV

Action de $\cdot \text{N}_2\text{O}$

<u>Sur KC_8</u>	Observations
A froid	rien
A $80-100^\circ$	réaction mais clichés flous $\text{G net} + \text{KC}_{24} + \text{ss-ox de potassium}$
A $100-140^\circ$	$\text{G} + \text{ss-ox.} + \text{quelquefois } \text{KO}_2$
A 150°	$\text{G} + \text{KO}_2 + \text{encore qqes raies de ss-oxydes}$
A 400°	$\text{G} + \text{K}_2\text{CO}_3$
<u>Sur KC_{24}</u>	
A froid	rien
A 80°	clichés très flous : G
A 120°	$\text{G} + \text{KO}_2 + \text{ss-ox. ttf}$
A 250°	$\text{G} + \text{K}_2\text{CO}_3$

4) On n'obtient des clichés un peu plus nets qu'après chauffage à 120° . On peut alors distinguer quelques raies des sous-oxydes K_2O et K_2O_2 . Mais comme dans le cas de l'oxygène, ces composés sont sans doute très dispersés et mal cristallisés, car certaines de leurs raies manquent sur les clichés.

5) Lorsqu'on élève la température jusqu'à $150-200^{\circ}$, les raies du superoxyde KO_2 apparaissent de plus en plus fortement tandis que celles des sous-oxydes s'affaiblissent.

6) Pour une réaction à la limite, les clichés ne montrent plus que la présence de graphite et de superoxyde.

7) Les résultats sont identiques en ce qui concerne KC_{24} mais les différentes étapes se font à température plus basse. Un produit préparé à 120° ne contient que du graphite et du superoxyde. Un produit préparé à 250° ne contient que du graphite et du carbonate de potassium.

Les conditions expérimentales (température, pression, durée) n'influent que sur la cinétique de la réaction et non sur la nature du produit final.

Par exemple, deux produits préparés l'un sous faible pression (~ 50 torrs) à 130° et l'autre sous pression notable (200 à 300 torrs) à 90° , sont identiques.

On peut dire en résumé que :

- la réaction démarre à 80°
- une réaction incomplète conduit à un mélange de graphite et de sous-oxydes de potassium
- une réaction ménagée mais complète donne un mélange de graphite et de superoxyde de potassium
- une réaction violente donne un mélange de graphite et de carbonate de potassium.

Quelles que soient les conditions opératoires, la pression reste rigoureusement constante dans l'appareil : il est donc impossible, par une méthode manométrique, de mesurer, comme dans le cas de l'oxygène, le pourcentage d'oxyde N_2O absorbé, et ce n'est qu'en renouvelant le réactif et en maintenant assez longtemps le chauffage qu'on peut atteindre la limite de la réaction.

Cela signifie que la réaction d'une molécule de N_2O sur KC_8 provoque la libération d'une molécule de gaz, qui est elle-même sans action sur KC_8 . Ce gaz ne peut être que de l'azote.



L'oxyde d'azote I réagit donc sur le potassium inséré de la même manière que sur le métal à l'état libre.

b) Action de NO

L'oxyde d'azote II (ou monoxyde d'azote ou oxyde azotique) est un gaz incolore difficilement liquéfiable.

$$T_{\text{liq}} = - 152^{\circ}$$

$$T_{\text{f}} = - 163^{\circ}$$

Tous les métaux ou composés qui se combinent à chaud avec l'oxygène réagissent dans les mêmes conditions sur l'oxyde azotique.

Si l'on modère l'action de NO sur les métaux alcalins, le sodium en particulier (11), en le diluant dans quatre fois son volume d'azote, on observe que le métal bleuit vers $60-70^{\circ}$ puis verdit et réagit vers $160-170^{\circ}$ en donnant un solide jaune de formule $(\text{NaNO})_x$. Ce solide est soluble dans un mélange d'eau et de glace et dégage alors de l'oxyde N_2O ; la solution contient du nitrite NaNO_2 et de l'hyponitrite $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$.

Si par contre on traite à chaud la vapeur de métal par NO, on constate une oxydation totale du métal, donnant un mélange de nitrite et de nitrate.

Sur les composés d'insertion, l'oxyde d'azote II réagit de façon comparable à l'oxygène.

Si le gaz est amené sans précautions sur l'échantillon, ce dernier brûle aussitôt avec incandescence.

On opère par l'intermédiaire d'un sas. La réaction devient de plus en plus lente au fur et à mesure de la fixation de l'oxyde, et doit être terminée par chauffage.

Les composés KC_9 virent progressivement jusqu'au noir.

On considère comme pour l'oxygène qu'une réaction à 100° correspond à la sorption d'une molécule de NO pour un atome de potassium.

La sorption maximale semble être de l'ordre de 170 %. Elle est atteinte par un chauffage vers 250° sous une pression de plusieurs centimètres

de mercure. Mais les produits correspondants n'ont pas pu être étudiés aux rayons X car la poudre colle aux parois, devient quelquefois granuleuse, et il ne nous a pas été possible de remplir les tubes de Lindemann.

Un chauffage plus poussé (400-450°) provoque la destruction du produit. On observe un dégagement gazeux égal environ à 30 % du volume qui avait été sorbé par le composé initial. Les clichés correspondants montrent la présence exclusive de graphite et de carbonate de potassium.

La thermolyse provoque, comme dans le cas de l'oxygène, l'attaque du réseau carboné.

La réaction KC_8-NO est d'autant plus rapide que l'échantillon est en plus petite quantité, et que la pression et la température sont plus grandes.

Des résultats rassemblés dans le tableau V, on peut déduire que :

1) Une réaction à 50 %, effectuée à froid ou vers 70°, ne se traduit sur les clichés que par l'apparition des raies du composé KC_{24} .

2) Entre 80 et 90 %, apparaissent en outre les raies du graphite et une série de raies que nous attribuons à un produit X, non identifié.

3) De 90 à 150 %, après chauffage vers 150°-200°, on note les raies du graphite et du même produit X.

4) Dans certains cas, la réaction a pu être poussée, par chauffage prolongé vers 250°, jusqu'à 170 %, mais les produits formés n'ont pu être observés.

D'autre part, si après sorption à 120 %, on élève la température à 250-300°, on assiste à la décomposition du produit avec dégagement gazeux, sans que la réaction ait dépassé le stade des 120 %.

Tous les clichés des produits ayant réagi entre 90 et 150 % présentent, outre les raies du graphite, une série de raies, plus ou moins nettes et plus ou moins intenses.

TABLEAU V

Action de NO

	expériences	observations
50 %	40 % à froid 38 % à 65° 46 % à 100° 52 % à froid	$KC_8 + KC_{24}$ $KC_{36} + KC_{48}$
60-90 %	68 % 130° 82 % 220°	$KC_8 + KC_{24} + G + X$
90-120%	92 % 150° 117 % 150° 150 % 150° 98 % 130° 115 % 230° 150 % 100° à partir de KC_{24}	très nets $G + X$
170 % (?)	250°	poudre collante remplissage des tubes impossible
destruction	400° 30 % de gaz	$G + K_2CO_3$

On ne peut être en présence que d'un mélange de graphite et d'un ou plusieurs composés définis.

Mais ces raies n'appartiennent à aucun des composés répertoriés dans le fichier ASTM, oxyde, nitrite ou nitrate de potassium. Il pourrait s'agir de l'hyponitrite $K_2N_2O_2$.

Il est probable que, en présence du graphite, les composés formés se trouvent dans un état cristallisé différent de celui de l'état libre.

Vu les grandes quantités de NO sorbées (près de 350 cc pour un échantillon contenant initialement un gramme de graphite), il est certain que, contrairement à N_2O , la molécule entière de NO participe à la réaction sur le potassium.

Comme l'oxygène, l'oxyde d'azote II réagit plus facilement sur le potassium inséré que sur le potassium libre. Mais les produits de la réaction de NO, déjà peu définis dans le cas du métal pur, n'ont pu être précisés dans le cas des composés d'insertion.

c) Action de NO₂

$$T_{\text{Eb}} = + 21^{\circ}\text{C} \quad T_{\text{F}} = - 11^{\circ}\text{C}$$

L'oxyde d'azote IV (ou dioxyde ou peroxyde d'azote) ne se présente presque jamais sous la forme d'une espèce moléculaire pure.

Au-dessus de 150°, il commence à se décomposer en un mélange d'oxygène et d'oxyde d'azote I :



Au-dessous de cette température, la forme monomère se dimérise en N₂O₄ :



Cette dimérisation n'est terminée que dans le solide à basse température.

A l'état gazeux, mais à température inférieure à 140°, c'est NO₂ qui prédomine. Sous des pressions comprises entre 50 et 600 torrs, on obtient avec le sodium métallique uniquement du nitrite de sodium (12), suivant le processus :



Mais si la température dépasse 105°, on trouve en outre des traces de nitrate :



A température supérieure à 140°, on est dans le domaine où la décomposition de NO₂ en NO est importante. Avec les alcalins, il se forme des oxydes.

Beaucoup de métaux sont attaqués vers 250-300° avec formation d'oxydes et de nitrates.

Le potassium, lui, s'enflamme à froid dans NO₂.

L'étude de l'action de NO_2 sur les composés d'insertion n'a été que succincte.

Le dioxyde d'azote est conservé à l'état liquide en ampoules scellées (fig. 7). Il attaque le mercure, ce qui nécessite un appareil indépendant, spécial pour chaque expérience et dont la description figure dans l'annexe B. 2 (fig. 4).

Vu l'extrême réactivité de NO_2 vis-à-vis des composés graphite-potassium, il a été difficile de réaliser des réactions partielles, et, surtout, d'évaluer les quantités de réactif fixé.

D'autre part, la pureté du dioxyde d'azote n'a pas été vérifiée. Nous avons préparé par la même méthode et dans les mêmes conditions deux séries d'ampoules de NO_2 mais, d'après les résultats des expériences et même d'après la couleur plus ou moins foncée des différents échantillons de NO_2 à température égale, il semble bien que les réactifs préparés n'aient pas été identiques. Il est possible que de petites quantités de vapeur d'eau et d'acide nitrique soient entraînées par NO_2 lors de sa préparation.

Le tableau VI donne les résultats des deux séries d'expériences.

Des résultats de la première série, on peut déduire que :

- lorsqu'on a pu réaliser une réaction partielle, en homogénéisant le produit par agitation, on observe les raies de KC_8 , KC_{24} et celles d'un composé Y qui n'a pu être identifié.
- lorsqu'on effectue une réaction complète, mais à froid, de NO_2 sur KC_8 on observe les raies du graphite, du nitrate de potassium et encore celles de Y.
- par contre, un chauffage à 100° fait disparaître le composé Y.

TABLEAU VI

Action de NO_2

	Composé de départ	Expériences	Observations
1ère série	KC_8	maximale à froid	$\text{G} + \text{KNO}_3 + \text{Y}$
	même KC_{24}	maxi. à froid	$\text{G} + \text{KNO}_3$
	échant. KC_{24}	à 100°	
	même KC_8	partielle à froid	$\text{KC}_8 + \text{KC}_{24} + \text{Y}$
	échant. KC_8	maxi. à froid	$\text{G} + \text{KNO}_3 + \text{Y}$
2ème série	KC_8	~ 40 à froid	$\text{G} + \text{KC}_{24} + \text{KO}_2$
	KC_{24}	~ 40 "	$\text{G} + \text{KO}_2$
	KC_8	~ 20 "	$\text{KC}_8 + \text{KC}_{24}$
	KC_{24}	maxi "	$\text{G} + \text{KNO}_3$

Dans la seconde série d'expériences, le composé Y n'apparaît pas et on observe, pour les réactions partielles, la formation de $\alpha\text{-K}_2\text{O}$. Le peroxyde agirait uniquement comme oxydant.

Une réaction totale conduit à la formation de graphite et de nitrate de potassium, mais sous une autre forme que celui observé dans la première série.

Le nitrate de potassium ("nitre" des minéralogistes) cristallisé est habituellement orthorhombique ($a = 5,41 \text{ \AA}$ $b = 9,16$ $c = 6,43$).

A température inférieure à $127\text{-}129^\circ$, le nitrate cristallise sous deux formes simultanées, la forme I orthorhombique et la forme II rhomboédrique, moins stable que la précédente.

Sous pression, il apparaît deux nouvelles formes cristallines :

- la forme III, rhomboédrique à $115\text{-}120^\circ$ ($a = 4,65$; $\alpha = 76^\circ 56'$)
- la forme IV, orthorhombique ($a = 16,12$; $b = 10,12$; $c = 7,75$)

Le composé observé dans la première série d'expériences est le nitrate de potassium sous la forme I.

Celui observé dans la seconde série est le nitrate de potassium sous la forme III.

La forme du nitrate obtenu dépend sans doute du degré de pureté du dioxyde d'azote.

Le produit final de l'action modérée du peroxyde d'azote sur les composés d'insertion est un mélange de graphite et de nitrate de potassium.

Le potassium inséré se comporte de façon semblable au potassium libre.

En conclusion, les oxydes d'azote N_2O , NO et NO_2 ont une action comparable à celle de l'oxygène sur les composés graphite-potassium.

Les clichés de Debye-Scherrer des produits finaux présentent toujours les raies nettes du graphite ainsi qu'une série de raies qui ne peuvent être attribuées qu'à un composé ou à un mélange de composés définis.

On observe dans le cas de :



Dans tous les cas, une réaction très partielle permet de mettre en évidence la formation intermédiaire du composé du deuxième stade KC_{24} quand on opère à partir de KC_8 , et du composé du troisième stade KC_{36} à partir de KC_{24} .

Vis-à-vis des oxydes d'azote, le potassium inséré a un comportement voisin de celui du potassium libre.

III - ACTION DU DIOXYDE DE SOUFRE

$$T_{\text{Eb}} = - 10^{\circ}\text{C} \quad ; \quad T_{\text{F}} = - 75^{\circ}\text{C}$$

Les métaux alcalins sont facilement attaqués par l'oxyde de soufre IV (ou dioxyde de soufre ou gaz sulfureux). SO_2 se comporte comme oxydant et sulfurant.

Avec le potassium, il donne $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$, K_2SO_4 et S.

Le dioxyde de soufre préparé au laboratoire (Annexe B.3) est conservé en ampoules scellées sous une pression d'environ 4 atmosphères.

On ouvre ces ampoules par choc d'un aimant, et on recondense le gaz sulfureux sur de l'anhydride phosphorique.

Mis en présence de gaz sulfureux, un échantillon de KC_8 rougit aussitôt de façon uniforme. Mais la réaction est cependant très lente et, à froid, KC_8 ne fixe que très peu de SO_2 .

Les quelques expériences citées dans le tableau VII permettent de conclure que :

1) A froid la réaction est très incomplète (inférieure à 10 %). La phase dominante reste KC_8 avec cependant des traces de KC_{24} et peut-être de sulfate de potassium.

Un recuit (chauffage du produit à 150° sous vide) provoque une réorganisation interne : les mêmes composés apparaissent, mais le cliché est beaucoup plus net et les raies de KC_{24} sont renforcées.

TABLEAU VII

Expériences KC_8 et $KC_{24} + SO_2$

n° du cliché	Conditions expérimentales	Observations
sur le même échantillon de KC_8	1 ~ 10 % à froid 2 56 % à 100° bleu 5 à l'air 300° voile jaune	$KC_8 + KC_{24} + \text{traces } K_2SO_4$ $KC_8 + KC_{24} + G$ $G + K_2SO_4$
même KC_8	3 ~ 5 % à froid 4 recuit à 140° dans le vide 6 400° voile jaune	$KC_8 + (KC_{24} + K_2SO_4 \text{ ttf})$ $KC_8 + KC_{24} + \text{traces } K_2SO_4$ $G + K_2SO_4$
petit échantillon de KC_8	7 50 % 100° noir 8 71 % 150°	$KC_{24} + KC_{36} + G$ $G + K_2SO_4$
à partir de KC_{24}	~ 100 % 200° expulsion de S en beaux cristaux	$G + K_2SO_4$

2) Un chauffage à 100° conduit à une sorption d'environ une demi-molécule de SO_2 par atome de potassium (réaction à 50 %).

Lors du premier essai (n° 2) l'échantillon est devenu bleu et sur le cliché, ce sont les raies de KC_8 et KC_{24} qui dominent.

Lors du second essai (n° 7) fait sur un petit échantillon (0,06 g de graphite), on observe les raies de KC_{24} , de KC_{36} , ainsi que la raie principale du graphite, mais cette dernière est floue.

3) Une augmentation de la température (150°) est nécessaire pour poursuivre la réaction. Elle atteint 70 % avec formation d'un produit noir dont le cliché comporte les raies du graphite et celles du sulfate de potassium.

4) Un chauffage plus énergique (200-300°) conduit à la sorption d'une molécule de SO_2 pour un atome de potassium et, simultanément, à l'expulsion de soufre : on observe en effet, sur les parois du tube-laboratoire, un voile jaune. Dans un cas, on a même obtenu de beaux cristaux de soufre.

Les clichés sont alors très nets et présentent toujours les raies du graphite et du sulfate de potassium. On a la réaction :



Le mélange final $\text{G} + \text{K}_2\text{SO}_4$ semble très stable : son cliché Debye-Scherrer n'est pas modifié après un chauffage à 400° ou une exposition à l'air.

Les raies de sulfate observées sur les clichés sont celles de l'"Arcanite", phase qui cristallise dans le système orthorhombique ($a = 5,772$; $b = 10,072$; $c = 7,483$).

Les raies faibles observées en début de réaction, outre celles de KC_3 et de KC_{24} , sont insuffisantes pour caractériser de façon sûre le produit formé.

Elles correspondent sensiblement aux deux raies principales du sulfate. Mais il pourrait aussi s'agir d'une autre combinaison (K, S, O) à l'état mal organisé.

Dans l'ensemble, le dioxyde de soufre réagit de façon semblable sur le potassium libre ou inséré.

En conclusion, le gaz sulfureux agit sur les composés d'insertion comme les autres oxydes. Il élimine le potassium du réseau graphitique avec formation de composés insérés plus pauvres, et conduit à la limite à un mélange de graphite et d'un composé bien cristallisé.

IV -- ACTION DU DIOXYDE DE CARBONE

Le dioxyde de carbone très pur est sans action sur les métaux alcalins à froid, exception faite du césium.

Le potassium et le sodium donnent à 300° de l'oxalate, à 600° du carbone, de l'oxyde et du carbonate de potassium.

Le gaz carbonique a été préparé au laboratoire (Annexe B.3) et stocké dans des ballons contenant de l'anhydride phosphorique.

Le tableau VIII regroupe les résultats des expériences.

- A froid, CO_2 ne s'absorbe pas sur KC_8 (ni sur KC_{24}).

- La réaction commence à 120° en donnant un produit bleu dont le cliché Debye-Scherrer ne présente que les raies de KC_{24} et celles faibles de KC_8 .

- A 250°, le degré d'avancement de la réaction atteint 60 % et le diagramme du produit noir correspondant comporte uniquement les raies de l'oxalate de potassium $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et celles du graphite.

- La réaction ne continue que si l'on chauffe à 350-400° mais dans le même temps, l'oxalate commence à se décomposer. Sur les clichés apparaissent en effet les raies nettes du graphite et de l'oxalate, ainsi que celles faibles du carbonate de potassium.

- Une élévation de la température jusqu'à 500° provoque la décomposition complète de l'oxalate. On observe un dégagement gazeux égal environ à la moitié du volume de CO_2 fixé et les diagrammes montrent la présence exclusive de graphite et de carbonate.

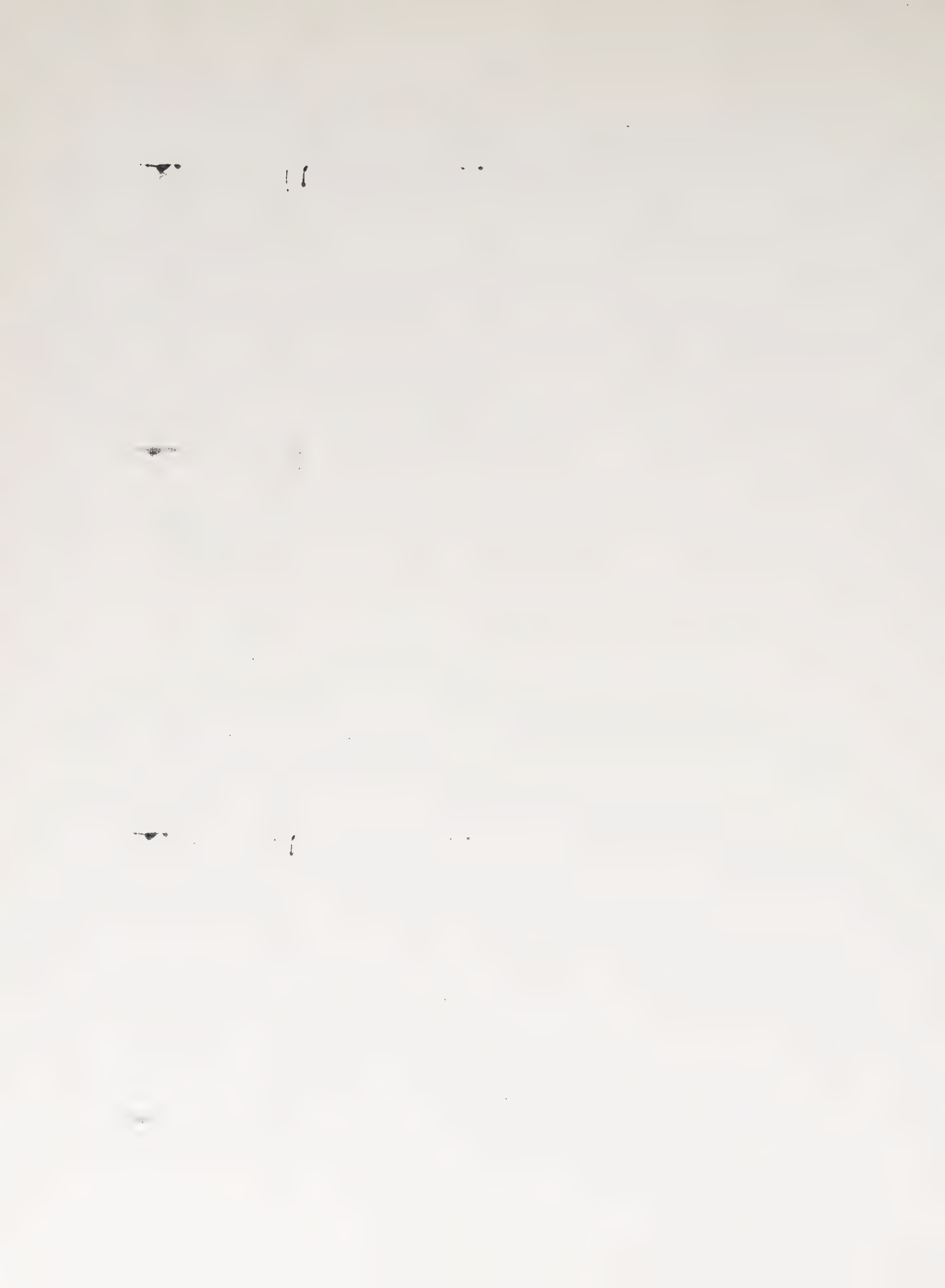


TABLEAU VIII

Action de CO_2

Composé de départ	température	% de la réaction	couleur	Observations
KC_8 ou KC_{24}	à froid	rien		KC_8 ou KC_{24}
KC_8	120°	50 %	bleu	$\text{KC}_{24} + \text{KC}_8$ f
KC_8 KC_8	220° 280°	61 % ~70 %	noir noir	$\text{G} + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$
KC_{24} KC_8	350° 300°	78 % 83 %	noir noir	$\text{G} + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ f + K_2CO_3 $\text{G} + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3$ f
KC_8 ou KC_{24}	$500-550^\circ$	expulsion de gaz	noir	$\text{G} + \text{K}_2\text{CO}_3$
KC_8	500° rapidement	50 %	noir	$\text{G} + \text{K}_2\text{CO}_3$
KC_8 KC_8 ces 2 produits	400° rapidement 250° 400°	expulsion de K et 35 % 88 % ?	bleu foncé bleu foncé noir	cliché flou semble KC_{48} KC_{48} $\text{G} + \text{K}_2\text{CO}_3$

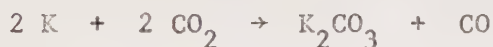
Si on admet toujours qu'une réaction à 100 % correspond à la fixation d'une molécule de CO_2 par atome de potassium, on voit que :

- la sorption maximale correspondrait à une réaction à 100 % si le composé formé était uniquement de l'oxalate de potassium :



- mais en fin de réaction, il y a apparition de K_2CO_3 et le gaz libéré (qui ne peut être que CO), fausse la mesure du volume absorbé.

- lorsque la réaction est brutale et conduit directement au mélange graphite-carbonate, cela correspond à la fixation d'une molécule de CO_2 pour un atome K et, simultanément, au dégagement d'une demi-molécule de CO : les variations de pression n'indiquent qu'une réaction à 50 % alors qu'elle est complète. On peut écrire en effet :



Les réactions ne sont pas toujours reproductibles. On a vu qu'une montée brutale en température conduisait à la formation immédiate de graphite et de carbonate.

Dans certains cas, ce chauffage trop rapide provoque l'expulsion d'une partie du potassium inséré, sous forme d'un voile violet sur les parois froides du tube-laboratoire.

Les clichés des deux produits bleu-foncé ainsi obtenus ne sont pas nets et ne présentent que les raies principales du composé du quatrième stade KC_{48} .

Ces produits ont encore absorbé du gaz carbonique, et les clichés correspondants comportent les raies du graphite et du carbonate.

Il semble que l'expulsion de potassium n'ait lieu que dans le cas d'échantillons importants de KC_8 (préparés à partir de 0,5 à 0,6 g de graphite) ; les autres expériences ont été effectuées sur moins de 0,3 g de graphite.

En conclusion, l'action du dioxyde de carbone sur les composés d'insertion conduit à la limite à un mélange de graphite et de carbonate de potassium.

Une réaction incomplète provoque la formation d'oxalate de potassium.

Le potassium inséré réagit donc de la même façon que le potassium libre, à température plus modérée cependant.

V - ACTION DU MONOXYDE DE CARBONE

A l'état libre, seuls des alcalins, le potassium et le césium réagissent avec le monoxyde de carbone, à température relativement basse (inférieure à 600°).

Une certaine analogie existe entre les produits obtenus dans l'ammoniac liquide et sur le potassium fondu lorsque la température ne dépasse pas 100° : on observe dans les deux cas la formation d'acétylène-diolate de potassium $K_2C_2O_2$ (13).

A haute température, le sel de potassium de l'hexahydroxybenzène $(KCO)_6$ est le principal composé formé.

L'étude de l'action de CO sur KC_8 est réalisée dans le même appareil que celle de l'oxygène.

Pour les premières expériences, l'oxyde de carbone a été préparé au laboratoire (Annexe B.3 - Fig. 5).

CO ne réagit pas à froid sur KC_8 .

La sorption commence vers 100°, avec apparition des seules raies de KC_8 et KC_{24} sur les clichés ; elle n'est notable que vers 200° et peut atteindre 150 % par chauffage prolongé à plus de 400°.

"150 %" correspond à la fixation de 3 molécules de CO pour 2 atomes de potassium, et ces produits finaux sont en effet, d'après les clichés de rayons X, un mélange de graphite et de carbonate de potassium.



Le fait remarquable de cette réaction est la lenteur de la "capture" du potassium, qui permet la réorganisation quasi-simultanée du produit restant.

En effet, après une réaction à 100 %, c'est-à-dire la disparition des 2/3 du potassium de l'intérieur du réseau, les raies du graphite ne sont pas encore apparues sur les clichés. Par contre, sont mis en évidence les stades supérieurs des composés d'insertion.

Aussi avons-nous développé l'étude de l'action du monoxyde de carbone.

A partir de CO très pur fourni en bouteilles par l'Air Liquide (CO N 45, soit à 99,995 % de pureté), nous avons fait une centaine d'essais dans le but d'obtenir un cliché de chaque composé intermédiaire entre KC_8 et le graphite.

Ces essais sont classés sur les Tableaux IX (à partir de KC_8) et X (à partir de KC_{24}), en fonction du composé qui domine sur les diagrammes Debye-Scherrer.

Lorsque KC_8 ou KC_{24} absorbent CO, apparaissent successivement les différents composés plus pauvres en métal.

Cependant, les zones de stabilité de chaque phase sont variables. Divers facteurs interviennent dans l'évolution de la réaction (en particulier la masse de l'échantillon, la température et probablement la pression), et on ne peut pas toujours obtenir le composé prévu. La réaction semble être plus rapide dans certains cas et "sauter certains paliers".

Par exemple, si la température est trop élevée, pour une même quantité de CO sorbée, on n'observera pas le composé intermédiaire attendu, mais déjà le graphite et le carbonate de potassium.

Lorsque les conditions nécessaires sont respectées, on peut considérer cependant que les résultats sont reproductibles.

TABLEAU IX

Action de CO sur KC_8

Phase K-C dominante	KC_8	$KC_8 + KC_{24}$	KC_{24}	KC_{36}
% de la réaction	10-15%	20-40 %	70 %	80-95 %
température	100°	150°	200°	200°
couleur	jaune-brun	brun-rouge	bleu	variable
expériences	n° 4-6	N° 1-8-9-11-16 quand le % $\nearrow$ $KC_8 \searrow$ $KC_{24} \nearrow$ n° 10 30% 200° $C_8 + C_{24} + G + KO_2$	n° 12-18-21 KC_{24} seul n° 82 82 % bleu-vert n° 55 81% 180° vert-noir $C_{24} + \text{ttf} KC_{36}$	n° 73 violet n° 50 gris-vert $KC_{36} + \text{tf} KC_{24}$ n° 85 99 % violet $KC_{36} + \text{raie } 2,34$ n° 64 84 % vert-bronze n° 66 93 % violet n° 87 90 % bronze $KC_{36} + K_2C_2O_2$ n° 91 (n° 87 refroidi brusquement) $G + KC_{96} + K_2C_2O_2$
phase K-C	KC_{48}	KC_{60}	KC_{72}	KC_{84}
%	100 %	110 %		
température	200°	200°		
couleur	violet	violet		
expériences	n° 22	n° 61 $C_{60} + \text{raies } 2.94, 2.34$	n° 79 83 % violet $KC_{72} + 2 \text{ raies}$ n° 44 94 % marron-violet $G + KC_{72} + KO_2$	n° 70 brun-noir $KC_{34} + K_2C_2O_2 + \text{les } 2 \text{ raies}$ n° 15 brun-rouge $G + KC_{34} + KO_2$

TABLEAU IX (suite)

Phase K-C	G + KC ₉₆ ou KC ₁₀₈ ou composé résiduel	G + K ₂ CO ₃
%	120 %	130 - 150 %
temp.	300°	400°
couleur	vert (souvent bleu-vert ou violet)	noir-sale
expériences	n° 75 122 % 320° vert-clair G seul n° 80 93 % 300° vert n° 37 103 % violet G + KC₉₆ + raies n° 40 120 % vert 300° 2.70 n° 47 2.61 n° 52 2.21 n° 56 118 % bleu-vert n° 62 120 % vert-bleu G+KC₉₆+raies 2.94 2.72 2.34 n° 19 105 % violet G + KC₁₀₈ + KO₂ tf n° 83 130 % vert-bleu foncé G + KC₁₀₈ + raies 2.94 2.39 2.34	n° 23-53-58

Action de CO sur KC_{24}

Phase K/C	$KC_{24}+KC_{36}$	KC_{36}	$KC_{36}+KC_{48}$	KC_{48}	KC_{60}
%	20 %	40 - 50 %	50 - 60 %	70 - 80 %	
couleur	bleu	gris foncé	gris foncé	noir	
temp.	à froid	100 - 200°	200°	200°	
exp.	n° 13-14	n° 5-20-24-72	n° 54-25	n° 84-27-29 KC_{48} +raies 2.94 2.34	n° 49

Phase K/C	KC_{72}	G+ KC_{96} ou KC_{108} ou composé résiduel	G	G+ K_2CO_3
%		80 - 100 %	100 %	130 - 150 %
temp.		200 - 300°	300°	400°
couleur		bleu (qqf violine ou noir)	bleu-nuit	noir très foncé
exp.	n° 60 brun-foncé $C_{72}+2$ raies	n° 2 90 % 300° 43 81% 39 95 % bronze 34 110% marron 86 97 % G+ KC_{96} +raies 2.94 2.75 2.34 n° 77 83 % bleu 200° 81 83 % bleu 300° 36 400° 74 41 120% violine 69 250° noir 68 127 % bleu-nuit 67 88 G + comp.résiduel 2.94 + raies 2.34	n° 33-35-51 G seul	n° 42 48 59 3

Une autre particularité de ces réactions réside dans la couleur des produits.

On a déjà remarqué dans le cas de l'oxygène et des autres oxydes, qu'un composé KC_8 légèrement attaqué virait au bleu. Cela semble normal puisque les clichés montrent alors la présence dominante de KC_{24} , dont la couleur est la même.

Mais dans le cas de la sorption de CO , les produits de réaction changent plusieurs fois de couleur au cours de la réaction :

- dans le cas de KC_8 , elle passe du jaune au bleu puis au violet, au vert et au noir ;
- dans le cas de KC_{24} , elle passe du bleu au noir, puis redevient bleu-foncé et enfin noire.

Ces teintes ne sont vraiment homogènes que dans le cas d'échantillons en poudre. Lorsqu'on opère sur du graphite en paillettes (de $1\text{ mm} < \phi < 2\text{ mm}$), on obtient souvent une juxtaposition des couleurs précédentes.

Rappelons qu'à partir du troisième stade (KC_{36}), les composés d'insertion graphite-potassium sont noirs.

Certaines parmi les teintes observées sont sans doute des couleurs d'interférences.

Quand apparaissent sur le cliché Debye-Scherrer d'un produit vert (réaction à 120 %) uniquement les raies du graphite, cela montre que le réseau graphitique est reconstitué et que, d'autre part, le composé formé est expulsé de ce réseau et non cristallisé. On peut supposer que ce produit se trouve entre les grains de graphite, probablement plus ou moins absorbé à la surface des grains. Cela pourrait se traduire alors par des couleurs d'interférences, fonctions de la quantité de produit absorbé sur les grains de graphite.

En effet, les combinaisons (K, CO) formées après des réactions partielles n'apparaissent que rarement sur les clichés et leurs raies ne sont en général pas nettes.

- Pour une réaction de 90 à 110 %, sur certains diagrammes, on reconnaît les raies de l'acétylène-diolate de potassium $K_2C_2O_2$ ou du superoxyde $\alpha-KO_2$, mais toujours faibles.

- Pour une réaction de plus de 130 %, le carbonate de potassium apparaît nettement.

- C'est pour les réactions allant de 110 à 130 % dans le cas de KC_8 , et de 80 à 100 % dans le cas de KC_{24} , que les clichés sont difficiles à interpréter.

En effet, on observe sur ces diagrammes des raies que l'on ne peut attribuer de façon absolue à aucun composé répertorié dans le fichier ASTM. Ce sont les raies de $d = 2,94 - 2,72 - 2,34 - 2,25$ qui apparaissent, simultanément ou non.

On pourrait penser qu'il s'agit d'une sorte de composé ternaire entre le graphite et le produit inclus. Mais ces raies coexistent avec celles, nettes, du graphite ou d'un composé d'insertion et, d'autre part, il est difficile de concevoir la formation épisodique d'un composé ternaire au cours de cette réaction.

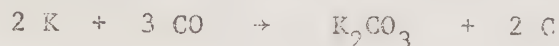
Ces raies correspondent d'ailleurs à certaines raies de l'oxalate ou d'un sous-oxyde de potassium, et il semble plutôt qu'on ait affaire à un mélange de produits plus ou moins bien cristallisés, plus ou moins absorbés sur les grains de graphite.

Le fait que les produits qui possèdent les raies non indexées soient colorés (vert ou violet pour KC_8 , bleu-violet ou marron pour KC_{24}) serait favorable à l'hypothèse d'une interaction entre le composé inclus et le réseau graphitique.

Mais nous avons obtenu plusieurs clichés de produits colorés qui ne comportent que les raies du graphite.

Cela corrobore plutôt l'idée que le composé formé est complètement expulsé du réseau et que, plus ou moins absorbé à la surface des grains, il donne naissance à des couleurs d'interférences.

Il faut noter de plus que d'importantes quantités de carbone qui sont libérées par la réaction et se déposent certainement à l'état plus ou moins divisé sur les particules de graphite, peuvent intervenir dans ce phénomène. En effet, lorsque la réaction est complète, on a :



Les tableaux IX et X mettent en évidence la formation successive des composés d'insertion de stades supérieurs, lorsqu'on fait agir CO sur KC_8 et KC_{24} .

Les diagrammes de poudre des composés d'insertion ne sont en fait connus que jusqu'au 5^e stade (14). Cependant on peut (Cf Annexe A.1), par extrapolation des clichés de ces composés relativement riches, calculer la position des raies et prévoir les clichés des composés plus pauvres.

Ces "clichés théoriques" coïncident exactement avec certains clichés obtenus lors de la réaction de CO sur KC_8 et KC_{24} .

La formation de composés d'insertion de plus en plus pauvres est logique lorsqu'on a déjà observé l'apparition successive de KC_{24} , KC_{36} ,... et on peut conclure que les "clichés théoriques" sont bien les clichés des composés de stades supérieurs.

Cela permet de dire que, lors de la réaction de l'oxyde de carbone sur le composé du premier stade, on assiste, sans confusion possible, au passage successif par :

KC_8	-	KC_{24}	-	KC_{36}	-	KC_{48}	-	KC_{60}	-	KC_{72}	-	KC_{84}	-	KC_{96}	-	KC_{108}	-	composé - G
																		résiduel
						ici						jusqu'ici						
						le composé						les composés						
						(K,CO) apparaît						sont très nets						

En fait, à partir de KC_{72} , les composés d'insertion ne sont plus caractérisés que par leurs deux raies principales, situées de part et d'autre de la raie 3,35 du graphite. Ces trois raies sont très rapprochées à partir de KC_{84} et ce n'est que par comparaison des clichés qu'on peut dire s'il s'agit de KC_{96} ou de KC_{108} .

Le plus souvent d'ailleurs, on ne peut plus distinguer le composé : la raie de $d > 3,35 \text{ \AA}$ n'est presque pas visible et la raie de $d < 3,35 \text{ \AA}$ devient une raie large et souvent floue de $3,20 \text{ \AA} < d < 3,26 \text{ \AA}$.

Cette étude a été complétée par des essais sur le composé KC_{36} , du troisième stade, préparé par dissociation thermique de KC_{24} .

- Une réaction à 10 % (réalisée à 120° et donnant un produit gris-noir) conduit au composé KC_{48} .

- Une réaction à 80 % conduit au composé KC_{108} .

- Une réaction à 90 % (à partir d'un autre échantillon) conduit à un produit brun-mordoré, dont le cliché comporte les raies du graphite et d'un composé résiduel.

Lavage à l'eau

Il est effectué grossièrement par rinçage à l'eau chaude et séchage à l'air.

On constate que :

- les eaux de lavage sont colorées en brun dans le seul cas d'un produit (KC_8 -CO). Les eaux de lavage d'un produit (KC_{24} -CO) et de tous les produits des réactions (KC_8 ou KC_{24} - O_2 ou oxyde) sont colorées normalement en gris-noir. Nous n'avons pas étudié ce phénomène.

- le produit lavé a retrouvé l'aspect gris et brillant du graphite initial.

- son cliché Debye-Scherrer présente uniquement les raies du graphite.

La raie $d = 3,35 \text{ \AA}$ semble légèrement plus large que dans le cas du graphite pur. Cela signifie soit que le produit n'est pas parfaitement lavé, soit que des particules se trouvaient à l'intérieur du réseau ; en les chassant, l'eau aurait déformé le réseau, ce qui se traduit par un élargissement de la raie 3,35 et signifie qu'une faible partie du carbonate se trouve sous forme de produit inclus.

- sur ce cliché, on observe en outre la raie $d = 2,08 \text{ \AA}$ et une raie plus faible de $d = 1,95 \text{ \AA}$. Ce sont les deux raies caractéristiques du graphite sous sa forme rhomboédrique (d_{101} et d_{102}).

Cette structure n'apparaît nettement que sur le diagramme du produit lavé, mais la raie $d = 2,08 \text{ \AA}$ existe sur de nombreux clichés réalisés après réaction importante entre KC_8 et CO .

Conclusion sur l'action de CO

L'étude de l'action de l'oxyde de carbone sur les composés graphite-potassium n'est pas concluante en ce qui concerne l'action de CO sur le métal :

- Une réaction à haute température conduit, comme dans le cas de tous les oxydes, à un mélange de graphite et de carbonate de potassium.
- Après une réaction partielle, il se forme de l'acétylène-diolate de potassium, comme dans le cas du métal libre, ainsi que du superoxyde de potassium.
- Les combinaisons (K, CO) n'ont pu être précisées pour des réactions intermédiaires.

L'intérêt de cette étude réside dans la mise en évidence des différentes étapes de la dégradation de KC_8 .

Les combinaisons (K, CO) n'apparaissant que rarement sur les clichés, on peut, en choisissant les conditions idoines, réaliser des clichés comportant uniquement les raies d'un composé qu'on ne peut pas préparer directement.

On a ainsi pu obtenir des clichés présentant uniquement les raies de :



Il faut noter que :

- deux composés de stades voisins coexistent souvent sur les clichés ;
- à partir de KC_{84} , on observe en outre la présence du graphite ;
- l'identification de KC_{108} est problématique et, ultérieurement, on n'a plus en fait qu'un composé résiduel.

L'étude de l'action du monoxyde de carbone sur les composés graphite-potassium permet donc de confirmer et développer ce que l'étude de l'oxygène et des autres oxydes avait laissé entrevoir : l'action d'un réactif chimique, comme la décomposition thermique, provoquent la transformation discontinue du composé du premier stade en graphite, avec passage par les composés de stades supérieurs.

Probablement parce que la réaction de CO sur KC_8 est lente, elle permet de mettre en évidence un plus grand nombre de composés intermédiaires, tout au moins d'obtenir leurs clichés Debye-Scherrer puisque, évidemment, ces composés sont mélangés au produit de réaction du métal alcalin avec le monoxyde de carbone.

B. ESSAIS D'INTERPRETATION

Il ressort essentiellement de l'étude de l'action des oxydes sur les composés graphite-potassium que le réseau graphitique est reconstitué en fin de réaction, et que (ce qui apparaît en particulier sous l'action du monoxyde de carbone) la transformation de KC_8 en graphite se fait de façon discontinue, par l'intermédiaire des composés d'insertion de plus en plus pauvres en métal.

Ces deux faits montrent que le potassium sort progressivement du réseau graphitique : il se combine alors avec l'oxyde, et les atomes alcalins restant à l'intérieur se déplacent, de façon à donner la structure la plus stable, à chaque étape de la réaction.

Sur les relations entre la notion de stade et les mécanismes réactionnels (15).

Rappelons que les composés d'insertion (Annexe A.1) correspondent à des séquences ordonnées de feuillets carbonés et de couches de réactifs insérés (partie gauche de la figure page suivante).

Ces modèles s'accordent avec les déterminations radiocristallographiques, pycnométriques et dilatométriques effectuées jusqu'ici, mais ils ne permettent pas d'expliquer le mécanisme des réactions chimiques telles que nous les avons observées avec les oxydes, c'est-à-dire la transformation de KC_8 en graphite par l'intermédiaire des composés lamellaires plus pauvres.

Lors du passage de KC_{24} à KC_{36} par exemple, il est difficile d'admettre l'évacuation complète par le potassium d'un certain nombre d'intervalles entre feuillets (avec retour à la distance interplanaire de 3,35 Å) et simultanément le remplissage complet des intervalles adjacents.

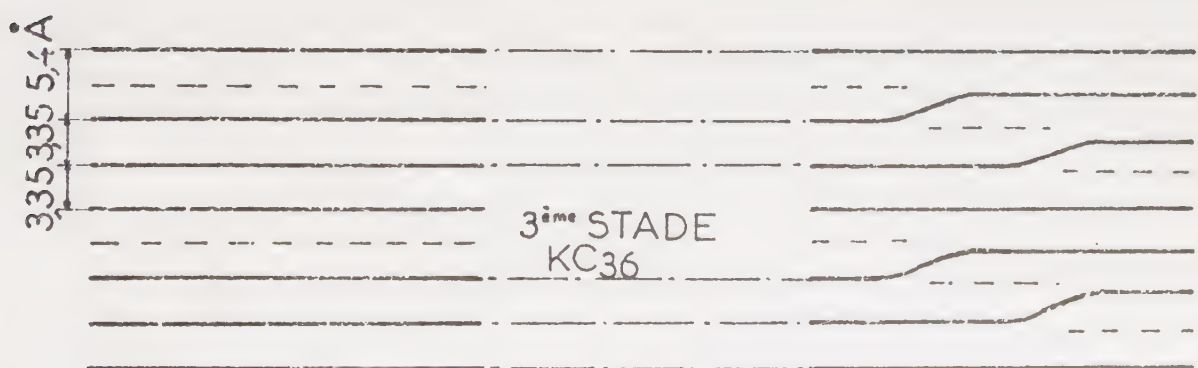
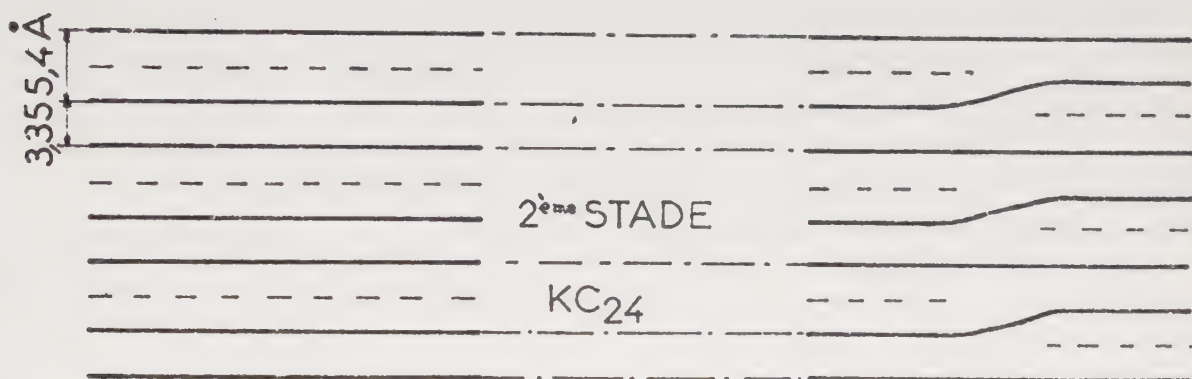
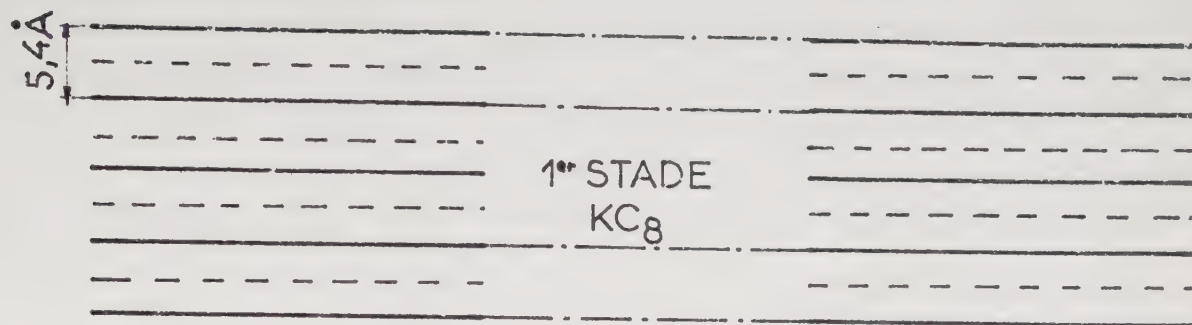
Lors de la dissociation thermique sous vide, la présence de vapeur métallique peut expliquer un tel transfert.

Rappelons que dans le cas de l'oxygène, on opère soit sous faible pression mais à froid, soit à 120° sous une pression de l'ordre de 100 torrs. Dans le cas du monoxyde de carbone, on opère à plus haute température (250-300°) mais sous pression plus forte (200-300 torrs).

Même si une partie du métal se vaporise à ces températures, la présence de l'oxygène ou de l'oxyde rend très improbable l'hypothèse d'un transfert de métal alcalin d'un intervalle entre feuillets à l'autre, à l'extérieur des cristallites.

Par contre, si on suppose que, quel que soit le stade du composé tous les intervalles entre feuillets carbonés contiennent du métal, il est beaucoup plus simple d'admettre un appauvrissement simultané de toutes les couches métalliques, entraînant une réorganisation d'ensemble.

Représentation schématique des composés lamellaires



Modèle classique — Graphite
--- Métal

Modèle proposé

On peut alors proposer le mécanisme suivant : l'agent chimique attaque le grain de KC_8 par les bords, cependant que le coeur du grain n'est pas touché. Cet état n'étant pas stable, il se produit, à l'intérieur de chaque plan métallique, une migration progressive du métal du centre vers la périphérie : certaines zones restent occupées, mais par des couches de métal un peu moins denses que dans KC_8 (passage de la structure octale à la structure dodécale) ; d'autres zones sont entièrement évacuées et, moyennant un "plissement" au passage d'une zone à l'autre, les feuillets retrouvent dans les zones vides leur distance normale de 3,35 Å.

Du fait des répulsions électrostatiques, les zones occupées de chaque couche viennent se placer en face des zones libres de métal des intervalles adjacents, ce qui restitue localement les séquences caractéristiques du second stade. On a alors apparition du composé KC_{24} .

Lorsqu'on passe de KC_{24} à KC_{36} puis à KC_{48}, la structure reste la même (dodécale) ; il y a seulement augmentation du nombre de zones vides par rapport aux zones occupées.

A l'échelle microscopique, on peut toujours représenter un composé du $n^{\text{ième}}$ stade par la superposition d'une couche de métal et de n couches carbonées, mais à l'échelle de la cristallite, on est conduit à un modèle structural nouveau (partie droite de la figure page précédente), qui concilie l'existence de stades définis avec la présence du réactif inséré dans tous les intervalles entre feuillets graphitiques. Il est identique au modèle "classique" pour les composés du premier stade.

La diffraction des rayons X est évidemment influencée par la répartition du réactif inséré à l'intérieur de chaque cristallite. Il sera peut-être possible de choisir entre le modèle "classique" et le "nouveau" modèle proposé, à partir de mesures des intensités et des largeurs des raies, ainsi que par une étude fine de diverses propriétés physiques et électroniques des composés d'insertion.

Nous avons observé par ailleurs que la décomposition discontinue de KC_8 peut avoir lieu sous l'action d'autres réactifs.

Par exemple, une réaction partielle de KC_8 avec l'iode, arrêtée à 10 %, conduit à un produit noir dont le cliché comporte, outre les raies de l'iodure de potassium, les raies de KC_{24} .

Comparaison avec l'action des halogènes

L'action complète d'un halogène sur KC_8 (1) conduit à un produit noir et mat dont le cliché présente les raies nettes et fines de l'halogénure et les raies très affaiblies du graphite (en particulier en ce qui concerne la raie $d_{002} = 3,35 \text{ \AA}$).

L'action complète de l'oxygène ou d'un oxyde sur KC_8 conduit à un produit noir et mat dont le cliché présente les raies nettes et fines d'un composé défini et celles, fortes et nettes, du graphite.

Les conditions expérimentales, l'aspect des produits finaux et le processus de dégradation discontinue de KC_8 sont identiques dans le cas des oxydes et des halogènes.

Cependant, l'aspect des clichés Debye-Scherrer suggère une différenciation entre les deux types de réaction.

DIEBOLD a en effet conclu à la formation de produits d'inclusion : des amas d'halogénures cristallisés sont logés entre les feuillets et provoquent des défauts locaux de parallélisme des plans.

Dans le cas de l'oxygène et des oxydes, le réseau graphitique semble parfaitement reconstitué, ce qui suppose que les composés cristallisés se trouvent à l'extérieur du réseau. On serait donc en présence d'un mélange de graphite et d'un composé défini.

DIEBOLD avait remarqué que de simples mélanges de graphite et d'halogénure en poudre ont une couleur grise, plus claire que celle du graphite, alors que les "ensembles graphite-halogénure" sont au contraire plus foncés. De même, les intensités relatives des raies ne sont pas les mêmes pour les halogénures inclus et pour les sels simplement mélangés au graphite.

Les produits résultant de la combustion de KC_8 par l'oxygène ont le même aspect noir et mat que les produits finaux de toutes les réactions ménagées KC_8 -oxyde. En ce qui concerne la position et l'intensité des raies

du graphite, les clichés de tous ces produits sont exactement comparables à celui du graphite pur.

Dans le cas de la combustion brutale de KC_8 , une partie du potassium lui-même apparaît sous forme de miroir sur les parois du tube-laboratoire et il est fort probable que le carbonate de potassium se trouve en majeure partie à l'extérieur des cristallites.

Il nous semble donc normal de conclure à la non-existence de produits d'inclusion dans les produits des réactions entre le système graphite-potassium d'une part, et l'oxygène et les oxydes d'autre part.

Par microscopie électronique, GROSS (16) a pu indiquer, en ce qui concerne les produits graphite-fer ou graphite-cuivre, que les particules de métal sont effectivement logées entre les plans et non hors des cristaux de graphite. Ce seraient donc de vrais produits d'inclusion et pourtant, leurs clichés de rayons X présentent à la fois les raies du graphite et celles du métal. Il faut noter qu'il s'agit là de produits graphite-élément et non graphite-molécule complexe.

Cette méthode permettrait peut-être de confirmer ou d'infirmer les hypothèses de DIEBOLD, en reprenant en parallèle les expériences avec les oxydes et les halogènes.

Sur la notion de "composé résiduel" (cf annexe A.3)

Lors de la décomposition thermique de certains composés d'insertion, HENNIG (17) a observé qu'une partie de la phase insérée échappe à la réaction de décomposition et reste très fermement liée au graphite, formant ce qu'il a appelé un "composé résiduel".

Nous avons vu que, en général, les réactions KC_8 -Oxygène ne sont pas exactement quantitatives. Les clichés Debye-Scherrer des produits finaux des réactions ménagées comportent deux raies plus ou moins nettes, situées de part et d'autre de la raie (002) du graphite.

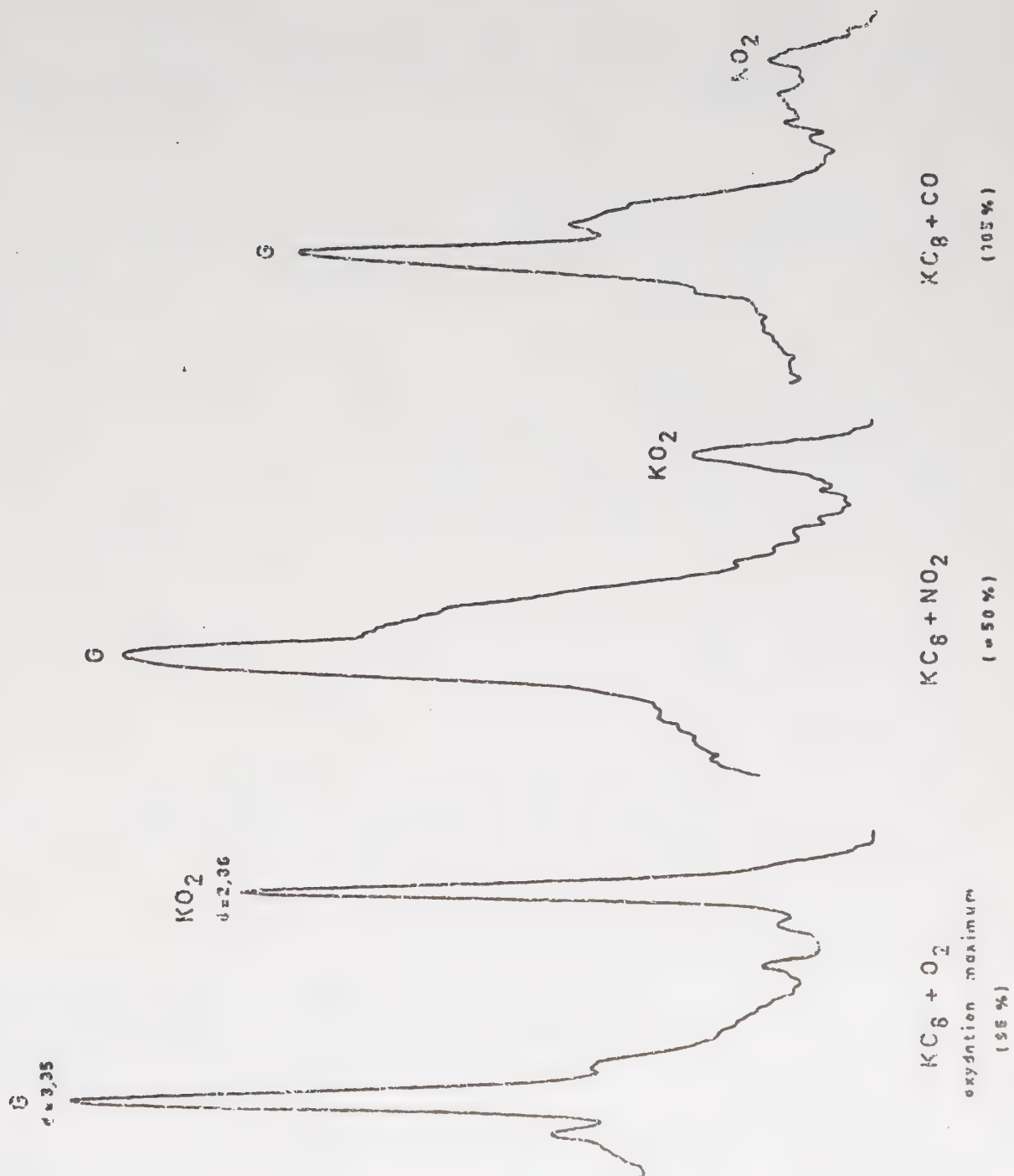
Au fur et à mesure de l'absorption de monoxyde de carbone par les composés KC_8 , les clichés des produits (KC_8 , CO) comportent successivement les raies caractéristiques de composés d'insertion de plus en plus pauvres, puis vers la fin de la réaction, une raie large et floue correspondant à une distance interréticulaire $3,20 \text{ \AA} < d < 3,26 \text{ \AA}$, de plus en plus proche de la raie (002) du graphite.

Lorsque les conditions opératoires sont plus énergiques (combustion, thermolyse, action de CO à 400°C), la quasi-totalité du potassium est attaquée et les clichés comportent seulement la raie du graphite.

Les courbes obtenues par lecture des clichés Debye-Scherrer au densitomètre DD2 de Kipp et Zonen montrent que la raie large observée est en réalité la superposition de plusieurs raies correspondant à des composés très pauvres (Figure page suivante).

Le fait qu'il soit possible d'identifier, dans les produits (KC_8 , CO), des composés d'insertion pauvres tels que KC_{96} ou KC_{108} , suggère que le potassium non attaqué en fin de réaction reste disposé de façon semblable entre les feuillets graphitiques, c'est-à-dire sous forme de composé lamellaire.

Ce produit est différent dans chaque cas : il est fonction de la quantité de métal qui échappe à l'action de l'oxygène ou de l'oxyde, c'est-à-



dire dans la pratique, des conditions opératoires, de la nature du réactif et certainement aussi de la granulométrie du graphite initial.

Pour les réactions KC_8 ou KC_{24} - oxygène ou monoxyde de carbone, il s'agit de mélanges de composés lamellaires de stade supérieur à 10.

Comme la décomposition de KC_8 sous l'action de l'oxygène ou d'un oxyde, la dissociation thermique du composé du premier stade se fait de façon discontinue par l'intermédiaire des composés d'insertion de stade de plus en plus élevé.

Il est donc logique de penser que le "composé résiduel" est semblable dans les deux cas : il apparaît comme l'une des étapes de la dégradation discontinue de KC_8 . Il est de même nature que les précédentes (composé lamellaire), mais il représente le stade au-delà duquel l'agent chimique ne peut plus atteindre le métal.

Ceci viendrait à l'appui de la théorie de MAIRE et MERING (19) et non à celle de HENNIG (18), qui pense que le métal retenu est fixé aux imperfections du réseau graphitique.

En conclusion, l'étude des oxydes, en particulier du monoxyde de carbone, sur les composés d'insertion graphite-potassium :

- ne permet pas de résoudre la question des produits d'inclusion ;
- conduit à imaginer un nouveau modèle de représentation des composés lamellaires. Tout en satisfaisant aux données radiocristallographiques, il rend compte en outre du mécanisme des réactions chimiques telles que nous les avons observées ;
- semble confirmer la théorie selon laquelle les composés résiduels seraient un mélange de graphite et de composés lamellaires très pauvres.

C O N C L U S I O N

Nous avons étudié au cours de ce travail l'action sur les composés d'insertion graphite-potassium de l'oxygène et de quelques oxydes volatils : N_2O , NO , NO_2 , SO_2 , CO_2 et CO .

Toutes ces réactions présentent un certain nombre de caractères communs.

La réactivité des composés d'insertion vis-à-vis de ces oxydes est très grande. Elle est particulièrement importante dans le cas de l'oxygène, et semble se produire même en l'absence de vapeur d'eau, contrairement à ce que l'on observe pour le métal massif.

En fin de réaction, le potassium se trouve sous forme d'un composé stable (superoxyde, nitrate, sulfate ou carbonate de potassium) dispersé dans la masse du graphite.

Les combinaisons intermédiaires formées entre le potassium et l'oxyde n'ont pu être que rarement caractérisées. Il est probable que ces produits sont mal cristallisés et très dispersés.

L'existence de "produits d'inclusion", c'est-à-dire la présence de cristaux entre les feuillets graphitiques, observée lors de l'action des halogènes, n'est pas confirmée ici.

Le passage du composé du premier stade au graphite se fait de façon discontinue, comme lors de la dissociation thermique, par l'intermédiaire des composés de stades supérieurs.

Ces phases, de plus en plus pauvres en métal, sont mises en évidence de façon particulièrement nette sous l'action du monoxyde de carbone, en raison sans doute de la cinétique lente de cette réaction et de la nature amorphe ou vitreuse des produits (K, CO) formés.

Les composés dits "résiduels", c'est-à-dire les produits qui contiennent encore une petite quantité de potassium non combiné, apparaissent comme un mélange de composés lamellaires très pauvres (de stade supérieur à 10) et de graphite.

Cette étude nous a conduit à proposer, pour la représentation des composés d'insertion, un nouveau modèle structural caractérisé par le plissement des feuillets carbonés et la présence de métal dans tous les intervalles entre feuillets.

Ce modèle, tout en satisfaisant aux données radiocristallographiques, rend compte en outre du mécanisme des réactions chimiques telles que nous les avons observées.

A N N E X E A

RAPPELS (20)

1) COMPOSES D'INSERTION

Le graphite forme, en particulier avec les métaux alcalins lourds, des combinaisons appelées "composés d'insertion", dans lesquelles des atomes écartent les feuillets du graphite et constituent entre eux des couches planes.

Les atomes insérés ont des positions définies par rapport aux atomes de carbone du réseau graphitique, ce qui entraîne une composition stoechiométrique.

Le composé MC_8 , du premier stade, correspond à l'alternance d'une couche carbonée et d'une couche de réactif. Les atomes de métal sont disposés suivant la "structure octale" (1 M pour 8 C).

Dans les composés de stade 2 et plus, les atomes métalliques sont disposés de façon plus lâche, suivant la "structure dodécale" (1 M pour 12 C).

MC_{24} , du second stade, correspond à l'alternance régulière d'une couche de réactif et de deux couches carbonées.

$MC_{(12xn)}$, du $n^{\text{ième}}$ stade, correspond à l'alternance d'une couche de réactif et de n couches carbonées.

L'insertion est réversible et la dissociation thermique des composés les plus riches se fait de façon discontinue, par l'intermédiaire des phases définies plus pauvres.

Les courbes isobares (21) $K/C = f(T_G - T_M)$ présentent des paliers qui correspondent aux domaines de stabilité de chaque composé, ces paliers devenant de plus en plus courts au fur et à mesure de l'appauvrissement en métal.

Les études radiocristallographiques confirment que les composés d'insertion correspondent à des séquences ordonnées de feuillets carbonés et de couches de réactifs insérés. En effet, les réflexions (001) sur ces plans sont en général fines et intenses.

D'autre part, le passage d'un stade au suivant s'accompagne d'une variation de la période d'identité, dans la direction normale au plan des feuillets, de 3,35 Å, soit de la valeur de la distance interplanaire d_{002} du graphite pur.

Il est vérifié (14) que les raies observées sur les clichés Debye et Scherrer des composés de stade 2 à 5, préparés par décomposition thermique, correspondent exactement avec les raies (001) calculées. En particulier les deux raies de plus forte intensité, pour un composé de stade n , sont les raies (001) où $l = n$ et $l = n + 1$.

Il est logique de penser que le processus est le même pour les composés de stade plus élevé. Il suffit d'admettre que les composés très pauvres ont la même structure dodécale que celle admise pour KC_{24} , KC_{36} ... et que l'on passe d'un composé au composé de stade immédiatement supérieur quand le nombre de couches carbonées, comprises entre deux couches de métal, augmente d'une unité.

On peut donc calculer la position des deux raies principales d'un composé de stade quelconque : en première approximation, ces deux raies devraient suffire à déterminer la présence d'un tel composé dans un produit.

Le tableau XI donne la valeur de d pour ces deux raies dans les composés de stade $n \leq 9$, dans le cas du potassium, pour lequel la couche de métal insérée provoque un accroissement de l'écartement des feuillets de 3,35 à 5,40 Å.

TABLEAU XI

Stade	Formule	Période d'identité selon l'axe c	Raies Principales (001)			
			(00n)	d	d	(00...n+1)
1	KC ₈	5,40	(001)	5,40	2,70	(002)
2	KC ₂₄	$5,40 + 3,35 = 8,75$	(002)	4,37	2,91	(003)
3	KC ₃₆	$5,40 + 3,35 \times 2 = 12,10$	(003)	4,03	3,02	(004)
4	KC ₄₈	$5,40 + 3,35 \times 3 = 15,45$	(004)	3,86	3,09	(005)
5	KC ₆₀	$5,40 + 3,35 \times 4 = 18,80$	(005)	3,76	3,13	(006)
6	KC ₇₂	$5,40 + 3,35 \times 5 = 22,15$	(006)	3,69	3,16	(007)
7	KC ₈₄	$5,40 \times 3,35 \times 6 = 25,50$	(007)	3,64	3,19	(008)
8	KC ₉₆	$5,40 \times 3,35 \times 7 = 28,85$	(008)	3,60	3,20	(009)
9	KC ₁₀₈	$5,40 + 3,35 \times 8 = 32,20$	(009)	3,58	3,22	(0010)
	GRAPHITE			3,35		

On constate que ces deux raies, situées de part et d'autre de la raie $d_{002} = 3,35 \text{ \AA}$ du graphite, se rapprochent de cette dernière au fur et à mesure de l'appauvrissement en métal.

Par extrapolation de ce que l'on observe pour les composés de stade $n \leq 5$, on peut supposer que les raies visibles sur le cliché Debye-Scherrer d'un composé de stade n seraient :

- les deux raies (001) pour lesquelles $l = n$ et $l = n + 1$;
- les deux raies $d = 2,12 \text{ \AA}$ et $d = 1,23 \text{ \AA}$, communes au graphite (d_{100} et d_{110}) et à tous les composés d'insertion ;
- une raie qui coïncide sensiblement avec la raie $d_{101} = 2,02$ du graphite, mais pour laquelle d augmente légèrement quand n diminue (pour KC_8 , $d_{202} = 1,98$).
- pour les composés de stade $n \leq 5$, des raies (001) pour $l \leq n$.

Nous n'avons pas préparé directement de tels composés mais les clichés Debye-Scherrer des produits de la réaction KC_8 -CO sont conformes à ce schéma (cf chapitre monoxyde de carbone).

2) PRODUITS D'INCLUSION

Selon la définition de MAZIERES, PLATZER et SETTON (22), l'"inclusion" ou "pseudo-insertion" est la présence, à l'intérieur d'un réseau cristallin, d'une espèce chimique bien définie, qui conserve ses propriétés chimiques et physiques intrinsèques. Cette définition implique qu'il y a peu ou pas d'interaction entre les couches de graphite et l'espèce chimique incluse.

PLATZER, dans le cas du thallium (22), et GROSS, dans le cas du fer et du cuivre (16), ont réalisé des produits d'inclusion d'éléments dans le graphite en entraînant, à la suite de molécules formant un véritable composé d'insertion, des atomes qui normalement ne s'inséreraient pas. GROSS réduit l'halogénure de cuivre ou de fer par l'hydrogène à haute température.

Les produits ainsi obtenus ont des densités assez proches de celle d'un mélange des constituants.

Les clichés de rayons X montrent les raies du graphite et celles du métal cristallisé sous sa forme normale.

L'examen au microscope électronique indique que les particules de cuivre ou de fer sont effectivement logées entre les plans et non hors des cristaux de graphite.

Les produits d'inclusion de molécules complexes les plus étudiés sont les halogénures des métaux alcalins : DIEBOLD et HEROLD (1) font réagir très progressivement un halogène sur un composé d'insertion.

Ce sont des produits d'un noir mat et intense, ne possédant plus l'éclat métallique caractéristique du graphite.

D'après ces auteurs, la réaction n'est quantitative que dans le cas du graphite artificiel.

Dans tous les cas, les études radiocristallographiques aboutissent aux mêmes conclusions : les amas cristallins de la phase incluse sont disposés entre les plans graphitiques, et sont constitués par des cristallites de faibles dimensions (quelques μ), provoquant des défauts locaux de parallélisme des plans graphitiques.

Ceci a pour conséquence de modifier ou de faire disparaître complètement certaines raies de diffraction du graphite, en particulier la raie $d_{002} = 3,35 \text{ \AA}$, qui est soit très élargie à la base, soit manquante.

De même, les intensités relatives des raies de la phase incluse sont profondément modifiées, phénomène que DIEBOLD attribue à une différence de forme extérieure des amas cristallins par rapport à leur forme normale.

3) COMPOSES RESIDUELS

Les réactions donnant naissance à des composés d'insertion sont réversibles et le produit peut être décomposé en ses constituants.

HENNIG (17) a cependant observé qu'une partie de la phase insérée échappe à la réaction de décomposition et reste très fermement liée au graphite, formant ce qu'il a appelé un "composé résiduel".

Les travaux ont surtout porté sur les composés résiduels du brome, du chlorure d'iode ou du sulfate acide de graphite.

Les différents auteurs ne sont pas d'accord sur la structure des composés résiduels.

Selon HENNIG (18), les molécules retenues sont fixées surtout aux imperfections du réseau, de sorte que les composés résiduels ne seraient pas des composés lamellaires d'insertion.

Selon MAIRE et MERING (19) au contraire, les composés sont des composés lamellaires pauvres.

L'étude radiocristallographique de ZELLER (23), sur monocristaux, confirme ce point de vue : les composés résiduels du graphite seraient constitués par un mélange de graphite et d'un composé d'insertion pauvre.

A N N E X E B

1) PREPARATION DES COMPOSES D'INSERTION

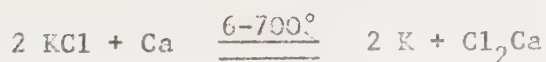
Les composés graphite-métal alcalin lourd sont préparés suivant la méthode classique du "tube à deux boules" (20) (fig. 1).

Après dégazage, le potassium est distillé sous vide et amené sur le graphite, par chauffage à la flamme d'un chalumeau.

Les tubes scellés en S sont ensuite placés dans un four à deux enroulements chauffants, ce qui permet de maintenir une différence de température donnée entre les deux boules. Le potassium en excès se condense dans la "boule froide".

	T_{graphite}	$T_{\text{métal}}$
Pour KC_8	215°C	200°C
Pour KC_{24}	350°C	200°C

Le potassium est préparé au laboratoire par la méthode de Hackspill :



La boule contenant le graphite est terminée par une "ampoule cassable" : le verre est soufflé de façon à constituer une partie plus fragile, que l'on peut aisément casser par choc.

L'ampoule contenant l'échantillon est placée dans un tube raccordé à l'appareil par un ensemble rodages-robinet (fig. 2), qui permet l'ouverture sous vide des ampoules : ceci évite toute altération des composés.

Ce "réacteur" sert également à l'introduction dans un tube en verre de Lindemann, sous atmosphère contrôlée, des prises d'essais destinées à l'analyse radiocristallographique.

Il permet ainsi d'effectuer plusieurs analyses sur le même échantillon sans l'altérer et donc, de suivre l'évolution d'un produit à différentes étapes de la réaction.

2) APPAREILLAGE

a. Action de l'oxygène

L'appareil, construit au laboratoire en verre Pyrex, a été utilisé dans le cas de l'oxygène et des oxydes gazeux et non corrosifs (fig. 3).

Il est constitué de deux parties : le "réservoir" et le "réacteur" proprement dit, munis tous deux d'un manomètre différentiel à mercure.

Une ampoule contenant de l'anhydride phosphorique permet de dessécher le gaz que l'on introduit progressivement par l'intermédiaire d'un sas.

Le volume géométrique des différentes parties de l'appareil est déterminé exactement par des étalonnages préalables, réalisés à l'aide d'une trompe à chute de mercure.

La lecture des manomètres donne à tout instant le volume de gaz présent dans l'appareil, donc, par différence, les quantités de gaz fixées par les échantillons.

On connaît ainsi exactement la composition des produits que l'on analyse par ailleurs par radiocristallographie (méthode des poudres de Debye et Scherrer).

Bien qu'on ne puisse opérer que de manière discontinue, on peut, en multipliant les analyses aux rayons X, se faire une idée correcte de l'évolution des composés d'insertion sous l'action des différents gaz.

b) Action de NO₂

L'action du dioxyde d'azote est étudiée dans des appareils indépendants, comportant un minimum de robinets et pas de manomètre à mercure (fig. 4).

Après scellement sous vide en S, l'ampoule de KC₈ est cassée par choc, puis celle de NO₂, plongée dans l'air liquide, est ouverte par la chute d'un aimant sur la pointe, le robinet R étant fermé.

Pour réaliser une réaction ménagée, on libère très progressivement NO₂, en jouant sur la température de l'oxyde au moyen du piège à air liquide.

Le robinet R permet d'isoler les réactifs et ainsi, de stopper momentanément la réaction.

On connaît approximativement, par lecture des niveaux, la quantité d'oxyde absorbé par le produit qui est analysé aux rayons X.

C'est dans un appareil semblable que sont réalisées les réactions avec l'iode -DIEBOLD (1)-

3) PREPARATION DES OXYDES

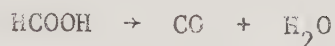
Les oxydes ont été préparés suivant les méthodes les plus courantes données dans le "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry" de BRAUER.

L'appareil comprend (Fig. 5) :

- un ballon surmonté d'une ampoule à brome ;
- une série de pièges et barboteurs, munis de rodages, ce qui facilite leur nettoyage ainsi que le renouvellement des réactifs ,
- un barboteur pour l'évacuation des gaz de balayage.

a. Préparation de CO :

déshydratation de l'acide formique :



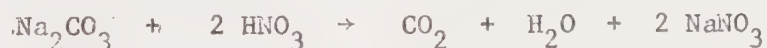
Le ballon contient de l'anhydride phosphorique maintenu à 80°. L'acide formique est introduit goutte à goutte. Les impuretés (CO₂, air, vapeur d'eau, vapeurs d'acide) sont arrêtées dans une solution de potasse à 50 % puis dans une solution de Na₂S₂O₄. Enfin le gaz est desséché sur CaCl₂ et P₂O₅.

On effectue auparavant une purge de l'appareil à l'aide d'un courant d'azote.

Seuls les essais préliminaires ont été effectués avec le monoxyde de carbone préparé par cette méthode. Par la suite, nous avons préféré le gaz fourni en bouteilles par l'Air Liquide (CO N 45 soit à 99,995 % de pureté).

b. Préparation de CO₂ :

décomposition d'un carbonate par un acide :



Le carbonate de sodium pur est décomposé par de l'acide nitrique concentré, introduit goutte à goutte.

Les pièges renferment H₂SO₄ 36 N et P₂O₅.

Avant la réaction, on fait le vide dans l'ensemble de l'appareil.

c. Préparation de N₂O :

décomposition thermique du nitrate d'ammonium :



Le nitrate très pur est parfaitement déshydraté à 160°C puis solidifié dans un dessiccateur. Après pulvérisation, il est placé dans le ballon, dont le col est entouré par une résistance chauffante qui empêche la condensation, sur le nitrate fondu, de l'eau formée au cours de la réaction.

Celle-ci débute à 170°C et est exothermique. La température ne doit pas dépasser 250°, pour éviter la formation de N_2 et NO .

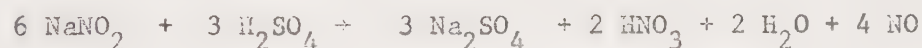
L'eau de déshydratation est condensée dans un premier piège, placé dans un mélange carboglace-acétone.

Le gaz est purifié par passage dans de la potasse à 50 % et dans une solution alcaline de dithionite (traces d'oxygène), puis desséché sur P_2O_5 .

Au préalable, on procède à un balayage par courant d'azote.

d. Préparation de NO :

décomposition d'un nitrite par un acide :

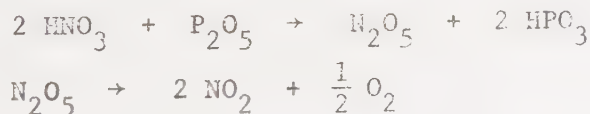


Le nitrite de sodium pulvérisé est traité par de l'acide sulfurique dilué.

Le gaz est purifié dans une solution de soude 10 M et séché dans un piège à carboglace puis sur de la soude en pastilles et de l'anhydride phosphorique.

e. Préparation de NO_2 :

décomposition thermique du pentoxyde d'azote, lui-même obtenu par déshydratation de l'acide nitrique :



L'appareil a dû être légèrement modifié pour la préparation de ce gaz (Fig. 6).

De l'acide nitrique concentré est déshydraté sur de l'anhydride phosphorique refroidi dans un bain de glace fondante.

Le gaz est décomposé thermiquement dans un tube horizontal, rempli de billes de verre et maintenu à 250°.

Le dioxyde d'azote est condensé dans des pièges à carboglace et l'oxygène éliminé par pompage avec une trompe à eau.

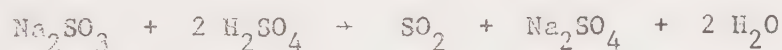
NO₂ est ensuite libéré puis recondensé sur de l'anhydride phosphorique refroidi dans l'air liquide.

Le dioxyde anhydre obtenu est condensé finalement dans les tubes-échantillons que l'on scelle sous vide en S (Fig. 7).

Au préalable, un bon vide est réalisé dans l'ensemble de l'appareil.

f. Préparation de SO₂ :

décomposition d'un sulfite par l'acide sulfurique :



Le gaz est purifié dans deux barboteurs à H₂SO₄ puis séché sur CaCl₂ et P₂O₅.

Le dioxyde de soufre est conservé à l'état liquide, sous une pression de 4 atmosphères environ, dans des ampoules comportant une partie fragile que l'on casse par chute d'un aimant.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) R. DIEBOLD et A. HEROLD, Comptes Rendus, 1961, 252, 1328
et Bull. Soc. chim., 1963, p. 578.
- 2) A. HEROLD et D. SAEHR, Bull. Soc. chim., 1960, p. 1039.
- 3) M. COLIN et A. HEROLD, Comptes Rendus, 1969, 269, 1302.
- 4) K. FREDENHAGEN et G. CADENBACH, Z. anorg. Chem., 1926, 158, 249.
- 5) G.M. WOLTEN, Atomic Energy Commission N.A.A.S.R., 1960, p. 4545.
- 6) LONGTON, Rapport UKAEA, CR - TN/C, 1957, p. 535.
- 7) M. THEVENIN, Thèse Mulhouse, 1967.
- 8) RENGADE, Ann. Chim. Phys., 1907, 11, 348-432.
- 9) KOHLMULLER, Ann. Chim., 1959, 4, 1184.
- 10) J. SAUKA et V. BRUNER, Latv. P-S-R- Zinat. Akad. Vestis Kim. Sci.
1966, 1, 18-20.
- 11) GEHLEN, Ber., 1939, 72, B, 159.
- 12) J. BESSON et M. AZZOPARDI, Comptes Rendus, 1962, 254, 2588.
- 13) BUCHNER et WEISS, Helv. chim. Acta., 1964, 47, 1415.

- 14) RUDORFF et SCHULZE, Z. anorg. Chem., 1954, 277, 156.
- 15) N. DAUMAS et A. HEROLD, Comptes Rendus, 1969, 268, 373.
- 16) R. GROSS, "Recherches sur les systèmes G-Fe-Cl et G-Cu-Cl"
Thèse Nancy, 1962.
- 17) G. HENNIG, J. Chem. Phys., 1951, 19, 922.
- 18) G. HENNIG, J. Chem. Phys., 1952, 20, 1438.
- 19) J. MAIRE et J. MERING, Proceedings Conf. Carbon Buffalo State
University.
- 20) "LES CARBONES", Tome II.
- 21) A. HEROLD, Bull. Soc. chim., 1955, p. 999.
- 22) C. MAZIERES, W. PLATZER et R. SETTON, Bull. Soc. chim., 1961, p.1982.
- 23) R. ZELLER, Dissertation Tübingen.

Fig. 1 Préparation des composés d'insertion

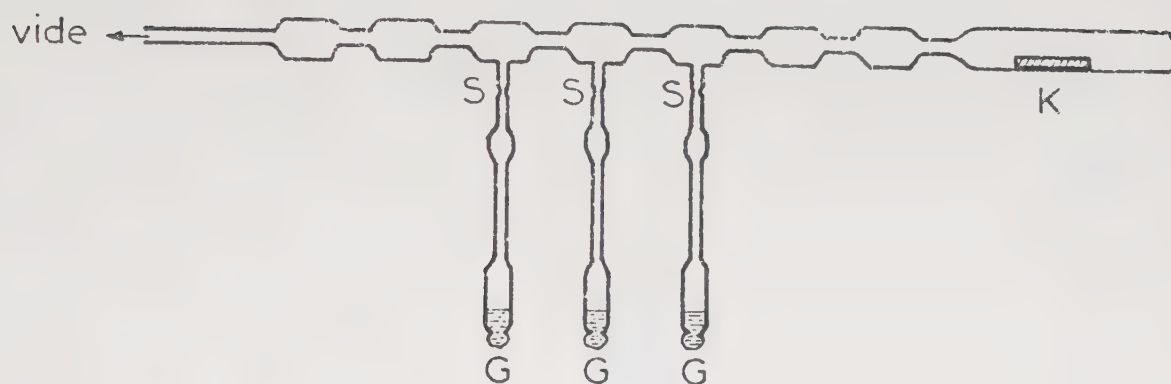
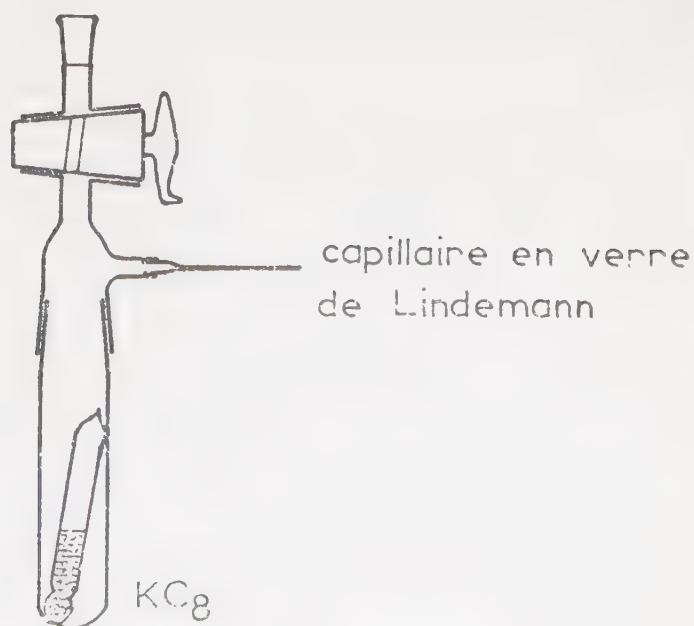


Fig.2 Tube -laboratoire



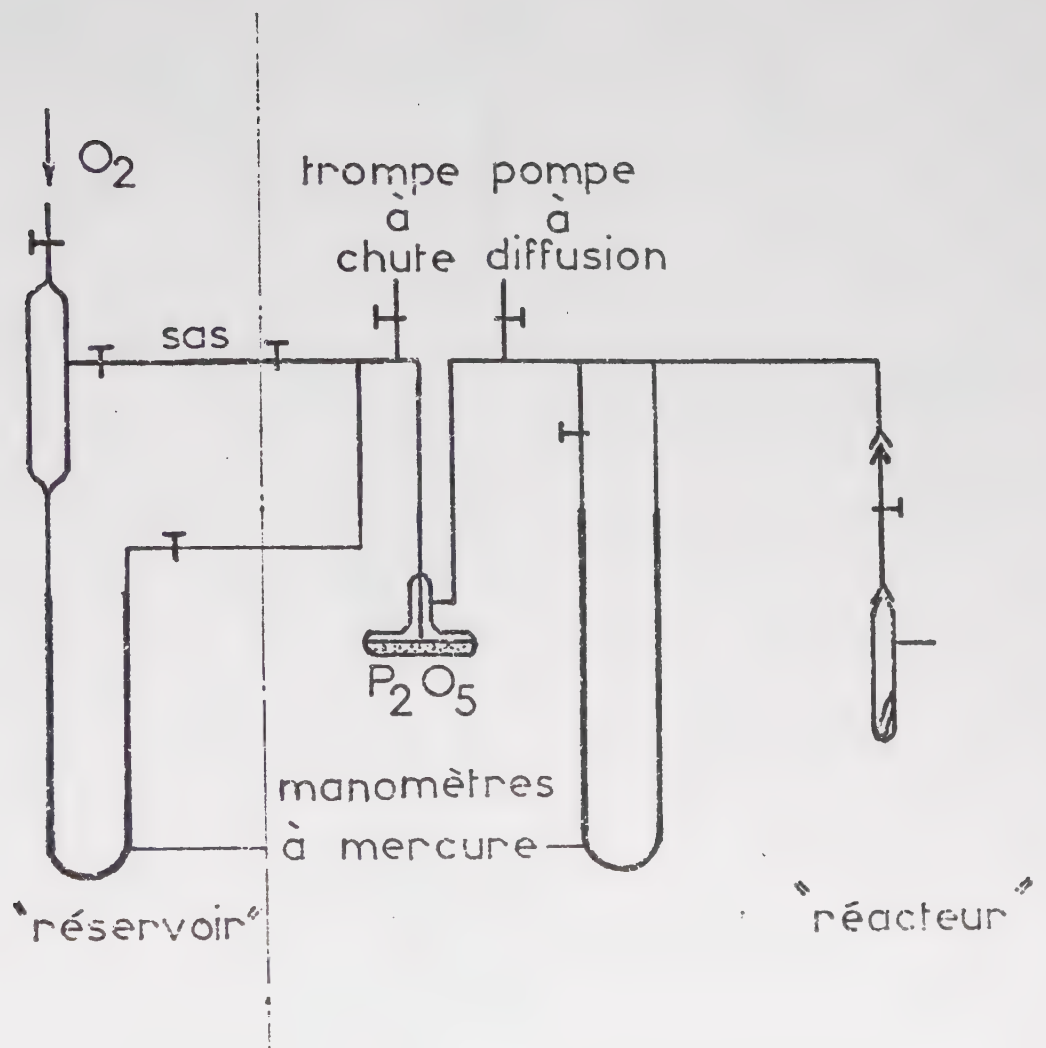


Fig.3 Action de l'oxygène

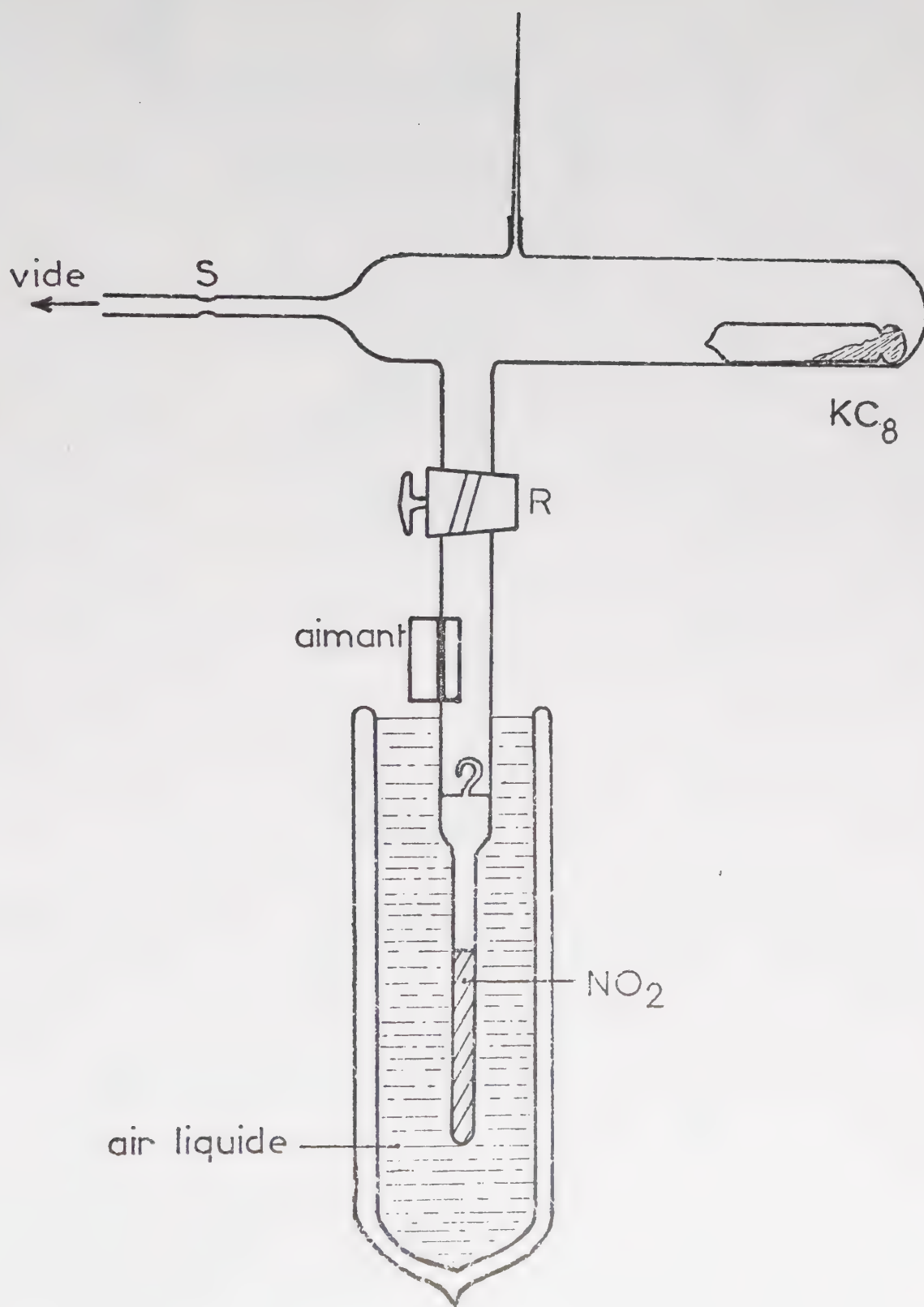


Fig. 4 Action de NO_2

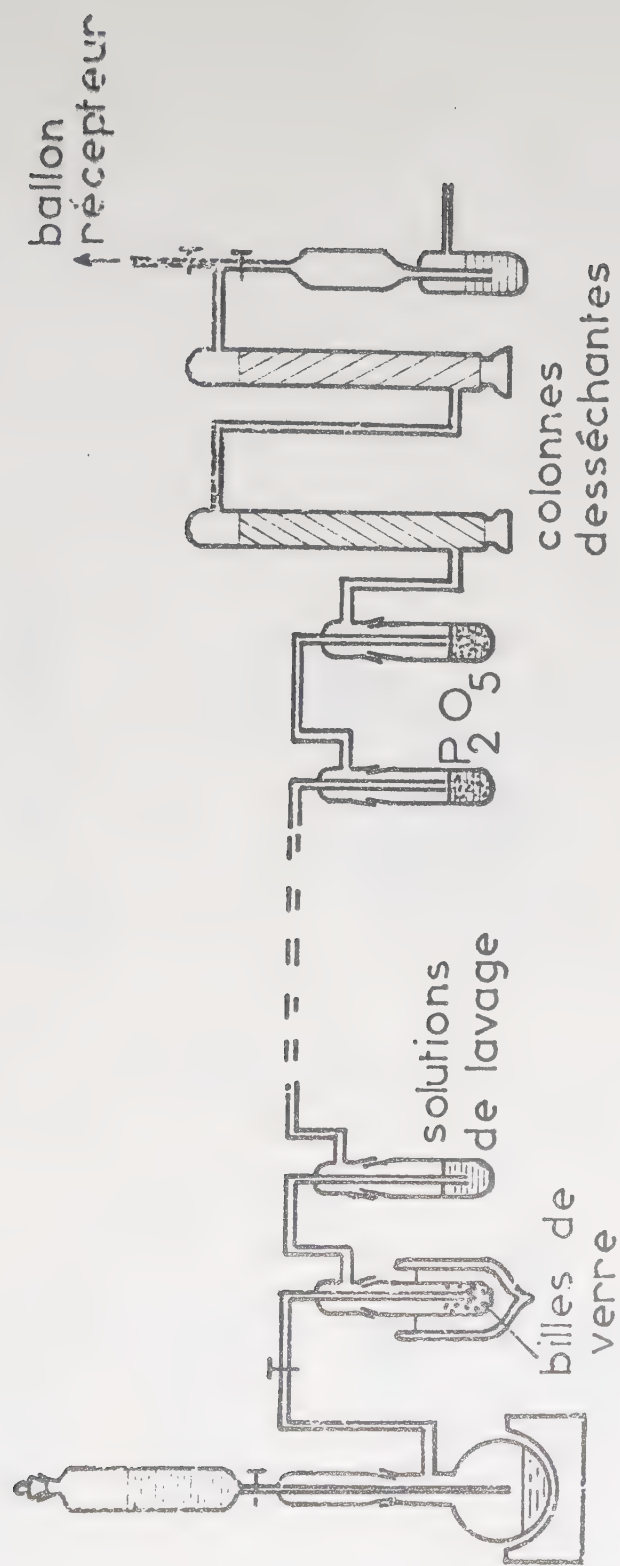


Fig. 5 Préparation des oxydes: CO - CO₂ - NO - N₂O.

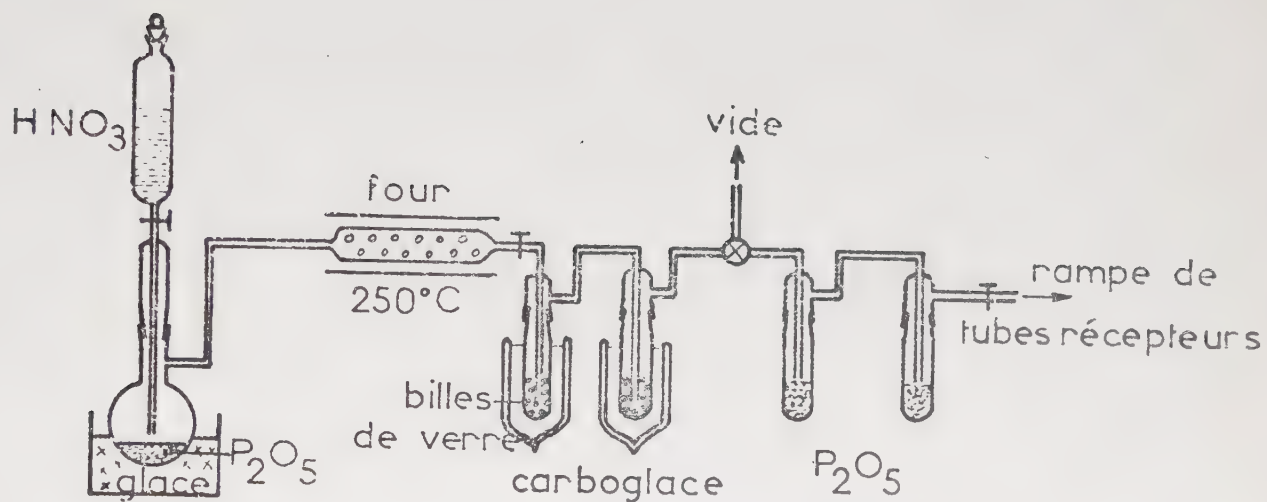


Fig. 6 Préparation de NO_2

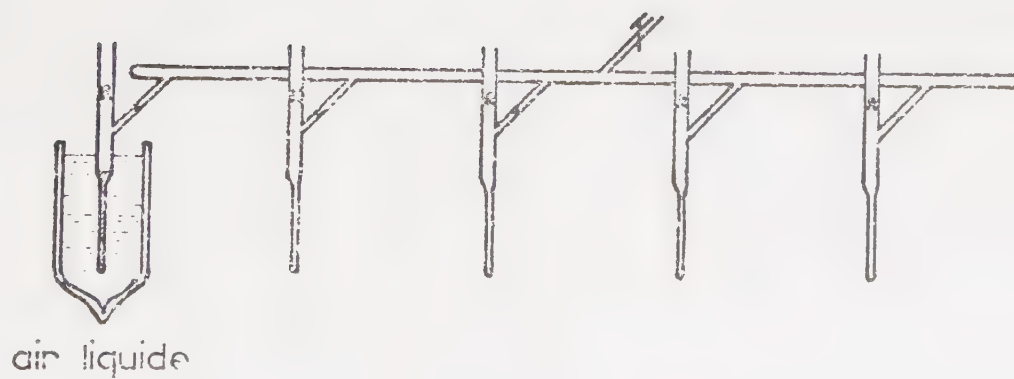


Fig. 7 Remplissage des tubes récepteurs

Deuxième sujet : Proposition donnée par la Faculté

"Données actuelles sur la structure de l'eau dans ses états condensés"

Vu, Approuvé
et Permis d'imprimer

A Nancy, le

Le Doyen,

J. AUERY

